





YALE UNIVERSITY
LIBRARY

STERLING
CHEMISTRY LABORATORY

WITHDRAW

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT
VON
H. GEIGER

123. BAND. 1.—2. HEFT

MIT 47 TEXTFIGUREN

(ABGESCHLOSSEN AM 10. OKTOBER 1944)

Band 123 is complete in 2 nos; no title page
published.



STRY
7
3

SPRINGER-VERLAG, BERLIN

1944

Die in Magnesium durch Deuteronen erzeugten Aktivitäten und die Frage des K -Einfangs bei Na^{22} .

Von W. Bothe in Heidelberg.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Oktober 1943.)

Na^{22} , Na^{24} und Mg^{27} wurden durch Beschießen von Magnesium mit Deuteronen von maximal 7 e-MV hergestellt. Es wurden die Anregungskurven und ungefähren Wirkungsquerschnitte ermittelt. Nach der theoretisch berechneten K -Strahlung beim Na^{22} wurde vergeblich gesucht.

1. *Einleitung.* Das von Frisch ¹⁾ aufgefundene Na^{22} mit der Halbwertszeit von rund 3 Jahren ²⁾ bietet als verhältnismäßig leichtatomiger und langlebiger Positronenstrahler ein gewisses Sonderinteresse. Insbesondere ist die Frage aufgeworfen worden, ob Na^{22} neben dem Positronenzerfall auch K -Einfang zeigt. Nach Berechnungen, die Lamb ³⁾ nach der Methode von Yukawa und Sakata ⁴⁾ durchgeführt hat, sollte dies in beträchtlichem Maße der Fall sein. Dabei hängt das genaue Verhältnis von K -Einfängen zu Positronen (K/β) noch ab von der Spinänderung Δi beim Zerfall, sowie davon, ob man Fermi- oder Uhlenbeck-Konopinski-Wechselwirkung annimmt. Die Ergebnisse von Lambs Berechnungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Energiegrenze der Positronen (rund 600 e-kV) und die Lebensdauer von 3 a lassen eher auf die Spinänderung $\Delta i = 1$ schließen, so daß unter Umständen eine starke Ne- K -Strahlung erwartet werden kann. Nach dieser wurde hier gesucht.

Tabelle 1. K/β theoretisch nach Lamb.

Δi	Fermi	Uhlenbeck-Konopinski
0	1,2	4,7
1	2,1	30,4

Das Na^{22} wurde nach der Reaktion

$$\text{Mg}^{24} (d, \alpha) \text{Na}^{22} (3 a); \quad Q = + 3,3 \text{ e-MV} \quad (1)$$

durch Beschießen von Magnesium mit Deuteronen hergestellt. Hierbei entsteht gleichzeitig auch in ganz analoger Weise das Na^{24} , das sicher kein K -Strahler ist:

$$\text{Mg}^{26} (d, \alpha) \text{Na}^{24} (14,8 h); \quad Q = + 3,0 \text{ e-MV}. \quad (2)$$

¹⁾ O. R. Frisch, Nature 136, 220, 1935. — ²⁾ L. J. Laslett, Phys. Rev. 52, 529, 1937. — ³⁾ W. E. Lamb, Phys. Rev. 50, 388, 1936. — ⁴⁾ H. Yukawa u. S. Sakata, Proc. Phys. Math. Soc. Japan 17, 467, 1935; 18, 128, 1936.

Daher kann durch einen Ausbeutevergleich ebenfalls ein Licht auf die Frage des K -Einfangs bei Na^{22} geworfen werden.

Schließlich entsteht durch

$$\text{Mg}^{26} (d, p) \text{Mg}^{27} (10 \text{ min}); Q = + 3,9 \text{ e-MV} \quad (3)$$

noch das aktive Mg^{27} . Für alle drei aktiven Produkte wurden die ungefähren Wirkungsquerschnitte bestimmt und die Anregungskurven aufgenommen, die über die oben erwähnte Spezialfrage hinaus noch allgemeineres Interesse besitzen.

2. *Die relativen Positronenausbeuten der beiden $\text{Mg} (d, \alpha)$ -Prozesse.* Zunächst wurde ein 1 mm dickes Magnesiumblech im Zyklotron mit Deuteronen von rd. 7 e-MV bestrahlt und der Abfall der Aktivität in einer Ionisationskammer verfolgt. Durch Analyse der Abfallskurve ergab sich, daß die Sättigungsaktivität des Na^{22} 7,5 mal größer ist als die des Na^{24} . Nun ist das Häufigkeitsverhältnis der beiden Ausgangsisotope $\text{Mg}^{24} : \text{Mg}^{26}$ ebenfalls 7. Dies bedeutet, daß die Wirkungsquerschnitte der beiden Reaktionen (1) und (2), bezogen auf die β -Strahlung allein, also ohne K -Strahlung, gleich groß sind, soweit die eingehenden Unsicherheiten, insbesondere hinsichtlich der Halbwertszeit des Na^{22} , eine solche Aussage zulassen. Dies ist gerade zu erwarten, wenn *alle* Na^{22} -Kerne durch Positronenemission und keine durch K -Einfang zerfallen, denn die Reaktionen (1) und (2) verlaufen genau entsprechend, und ihre Energietönungen Q , Massen und Kernradien, die theoretisch in die Wirkungsquerschnitte eingehen, können ebenfalls als praktisch gleich angesehen werden. Für K -Einfang beim Na^{22} bleibt also wenig Platz; wenn er vorkommt, muß er schwächer sein als die Positronenemission.

Hierbei ist zunächst noch nicht die verschiedene β -Energie der beiden Na-Isotope berücksichtigt. Diese wirkt sich in zweierlei Weise aus. Einerseits ist das mittlere differentiale Ionisierungsvermögen der Elektronen beim Na^{24} um den Faktor 0,73 kleiner als beim Na^{22} , wie sich aus den beiden β -Spektren¹⁾ abschätzen läßt. Das Na^{24} wird also zu schwach gemessen. Andererseits treten infolge Selbstabsorption nur 68 % der einseitigen β -Strahlung des Na^{22} aus dem Präparat aus, beim Na^{24} dagegen fast 100 %; dies läßt sich aus der Tiefenverteilung der Aktivität berechnen (s. Ziff. 3). Diese beiden Einflüsse kompensieren sich also praktisch.

3. *Die Anregungskurven der $\text{Mg} + \text{D}$ -Prozesse.* Wenn die vorstehende Überlegung erlaubt ist, muß sie offenbar für alle Deuteronen-

¹⁾ J. L. Lawson, Phys. Rev. 56, 131, 1939; L. J. Laslett, a. a. O.

energien bis zu 7 e-MV gelten (außer dicht über den Anregungsgrenzen), d. h. die Anregungskurven der Reaktionen (1) und (2) müssen einigermaßen übereinstimmen. Die Kenntnis dieser Anregungskurven war auch für die weiteren Versuche erwünscht. Sie wurden daher in der bekannten Weise aufgenommen, indem ein Stapel von Mg-Folien mit den Deuteronen bestrahlt wurde und die Aktivitäten der einzelnen Folien über eine längere Zeit verfolgt wurden. Indem die Messungen kurz nach der Bestrahlung begonnen wurden, konnte gleichzeitig auch die Anregungskurve der Reaktion (3) ermittelt werden, die an sich von einigem Interesse ist. Diese Messungen wurden mit einer Ionisationskammer gemacht. Nach Abklingen des Mg^{27} konnte die Kurve für Na^{24} in derselben Ionisationskammer gemessen und die Mg^{27} -Kurve für den schwachen Na^{24} -Untergrund korrigiert werden¹⁾. Das Na^{22} war wegen der kurzen Bestrahlungszeit so schwach, daß es bei den Mg^{27} - und Na^{24} -Messungen außer Betracht bleiben konnte. Das Na^{22} wurde erst 2 Wochen nach der Bestrahlung mit dem Zählrohr gemessen.

Die Reinmagnesiumfolien waren gut homogen und hatten eine Dicke von 7,46 mg/cm². Der Deuteronenstrom betrug 0,7 μA , die Bestrahlung dauerte 15 min. Die Folien wurden auf beiden Seiten gemessen; die Unterschiede waren sehr gering. Andere als die drei erwarteten Halbwertszeiten wurden nicht beobachtet. Die Ergebnisse sind im linken Teil der Fig. 1 dargestellt. Die Kurven wurden dadurch gewonnen, daß die Messungen auf den Zeitpunkt der beendeten Bestrahlung und auf unendliche Bestrahlungsdauer umgerechnet wurden. Die absoluten Wirkungsquerschnitte σ für Na^{24} und Mg^{27} , die als Ordinaten angeschrieben sind, wurden aus einer Eichung der Ionisationskammer mit einem RaE-Präparat bekannter Stärke erhalten. Der Wirkungsquerschnitt für Na^{22} wurde auf Grund der Messungen von Ziff. 2 bei 7 e-MV gleich dem für Na^{24} gesetzt. Diese absoluten Wirkungsquerschnitte für die drei Prozesse können naturgemäß keine große Genauigkeit beanspruchen, sie können leicht um 25 % falsch sein, schon weil das verschiedene Ionisierungsvermögen der verschiedenen β -Strahlungen nicht berücksichtigt ist. Wie man aber sieht, ist der Verlauf der Anregungskurven für Na^{24} und Na^{22} nur wenig verschieden. Hierdurch rechtfertigt sich die Überlegung von Ziff. 2.

In der rechten Hälfte der Fig. 1 ist noch der Versuch gemacht, die Abszissen auf Deuteronenenergien umzurechnen. Diese Umrechnung

¹⁾ Diese elektrometrischen Messungen hat Herr W. Riezlerfreundlicherweise ausgeführt.

ist unsicher, weil das Bremsvermögen des Mg gegenüber Deuteronen schlecht bekannt ist. Hier wurde $1,5 \text{ mg Mg/cm}^2 = 1 \text{ cm Luft}$ gerechnet. Außerdem wirkt sich jede Inhomogenität des Deuteronenstrahles bei den kleinen Energiewerten besonders stark aus *). Die Kurven sollen noch genauer aufgenommen werden.

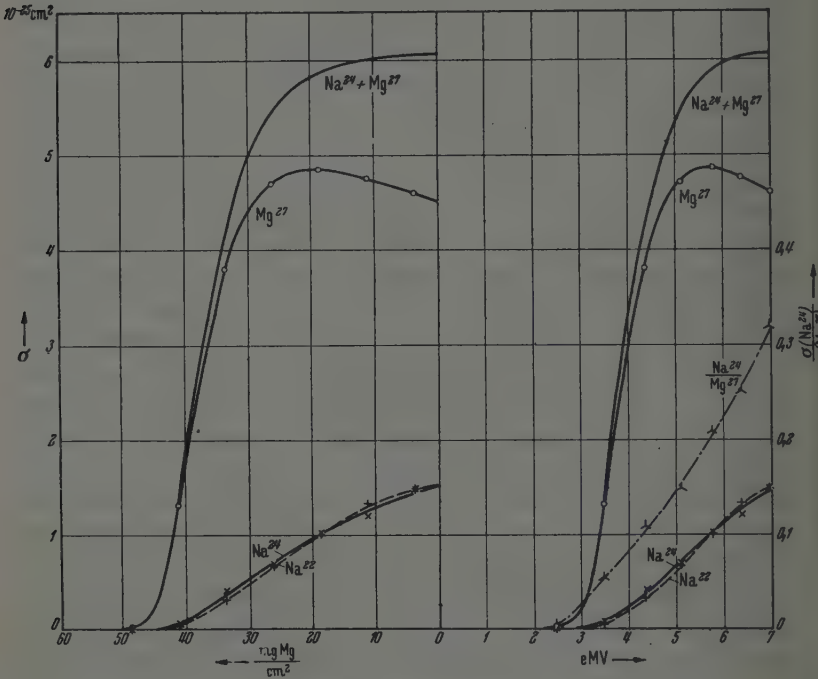


Fig. 1. Anregungskurven.

Die Anregungskurve für Mg^{27} zeigt einen interessanten Verlauf. Man sieht daran, wie mit zunehmender Deuteronenenergie der (d, p) -Prozeß durch die Konkurrenz des (d, α) -Prozesses immer mehr beeinträchtigt wird. Das Verhältnis der Wirkungsquerschnitte der beiden Prozesse (Kurve $\text{Na}^{24}/\text{Mg}^{27}$ in Fig. 1) steigt regelmäßig mit der Deuteronenenergie an. Der Hauptgrund hierfür ist, daß die Zahl der möglichen Energiezustände beim Na^{24} -Kern rascher zunimmt als beim Mg^{27} -Kern¹⁾.

* Anmerkung bei der Korrektur. Inzwischen hat sich gezeigt, daß die mittlere Energie der einfallenden Deuteronen näher bei 6 als bei 7 e-MV gelegen haben dürfte. — ¹⁾ Vgl. hierzu H. A. Bethe, Rev. Mod. Phys. 9, 197, 1937.

Für eine genauere Betrachtung wäre hier noch der dritte mögliche Prozeß, nämlich

$$\text{Mg}^{26} (d, n) \text{Al}^{27}; \quad Q = + 4,9 \text{ e-MV} \quad (4)$$

zu berücksichtigen, der zu einem stabilen Kern führt und daher schwer zu untersuchen ist. Der Wirkungsquerschnitt dieses Prozesses dürfte vergleichbar sein mit dem des (d, p) -Prozesses. Daher wird der gesamte Absorptionsquerschnitt des Mg^{26} gegenüber Deuteronen noch erheblich größer sein als die in Fig. 1 eingezeichnete Summe des (d, p) - und (d, α) -Prozesses. Bei 7 e-MV übertrifft dieser Gesamtquerschnitt anscheinend sogar den geometrischen Kernquerschnitt, den man nach einer bekannten Formel zu $6 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^2$ berechnet¹⁾.

4. Suche nach einer K-Strahlung beim Na^{22} ; erster Versuch. Wenn Na^{22} außer Positronenaussendung auch K-Einfang zeigt, so sollte die K-Strahlung des Ne auftreten. Diese hat eine Wellenlänge von $14,6 \text{ \AA}$, also eine Energie von 850 e-Volt. Die Halbwertdicke in Luft beträgt nach Messungen und Formeln von Woernle²⁾ nur 0,093 cm. Durch diese hohe Absorbierbarkeit war die Versuchsanordnung bestimmt, mit der nach der Ne-K-Strahlung gesucht wurde (Fig. 2).

Zum Nachweis der Strahlung sollte ein Spitzenzähler Z dienen, bei dem die Absorption der Strahlung im Füllgas ausgenutzt wurde³⁾.

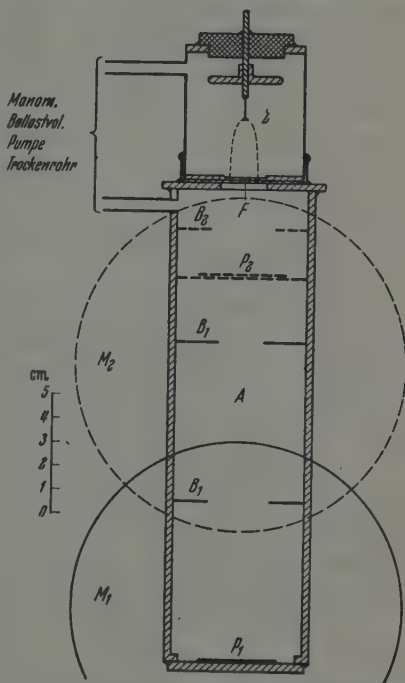


Fig. 2. Versuchsanordnung zur Ne-K-Strahlung.

¹⁾ Dies könnte, nach einem freundlichen Hinweis von Herrn Heisenberg, damit zusammenhängen, daß das Deuteron selbst schon ein verhältnismäßig ausgedehntes Gebilde ist. — ²⁾ B. Woernle, Ann. d. Phys. 5, 475, 1930. — ³⁾ W. Bothe, ZS. f. Phys. 37, 547, 1926; W. Bothe u. H. Fränzl, ebenda 52, 466, 1928; W. Riezler, Ann. d. Phys. 24, 714, 1935.

Der Zähler war mit Luft von 68 mm Hg gefüllt. Der Spitzenabstand betrug 2,5 cm. Auf dieser Strecke, die natürlich nicht von allen K -Quanten durchlaufen wird, werden schon rund 90 % absorbiert. Das Eintrittsfenster F bestand aus 7 Löchern von 0,3 cm Durchmesser, die mit einer Zaponfolie von 0,09 cm Luftäquivalent verschlossen waren. Das aktive Präparat (P_1 oder P_2) befand sich in dem Absorptionsraum A , in dem der Luftdruck variiert werden konnte. Der Absorptionsraum hatte rechteckigen Querschnitt von $3,0 \cdot 5,6$ cm. Der Strahlengang war durch rechteckige Blenden (B_1 oder B_2) geregelt. Der Absorptionsraum und der Zählraum waren je mit einem größeren Ballastvolumen verbunden, weil das dünne Zaponfenster zwischen ihnen auf die Dauer nicht absolut gasdicht war. Der Absorptionsraum befand sich zwischen den Polen eines starken Elektromagneten (M_1 bzw. M_2). Durch das Magnetfeld konnten die Positronen vom Spitzenzähler ferngehalten werden. Die Funktion des Zählers wurde durch das Magnetfeld nicht beeinflusst.

Es sollte das Verhältnis von K -Quanten zu Positronen bestimmt werden. Die Messung verlief folgendermaßen. Die Positronen wurden als Differenz ohne und mit Magnetfeld gezählt, und zwar wegen der ziemlich hohen Intensität lochweise, indem jeweils 6 von den 7 Fensterlöchern abgedeckt wurden. Für die Ne- K -Strahlung wurde ein Magnetfeld angelegt, das reichlich bemessen war, um die Positronenbahnen aufzurollen. Dann wurde gezählt, und zwar abwechselnd bei 0,7 und 68 mm Hg. Bei letzterem Druck sollten praktisch alle K -Strahlen vor Erreichen des Zählerfensters absorbiert werden. Die Differenz der beiden Messungen gab also ein Maß für die Intensität der K -Strahlung.

Die erste Meßreihe wurde mit dem in Ziff. 2 schon erwähnten „dicken“ Präparat gemacht. Das Mg-Blech P_1 hatte eine Fläche von $3,3 \cdot 2,0$ cm und war in einer Entfernung von 20 cm vom Zählerfenster angebracht. Die Positronenaktivität betrug etwa $8 \mu\text{C}$. Bei einem Magnetfeld von 400 Γ waren alle Positronen abgebogen, bei stärkerem Magnetfeld blieb die Ausschlagszahl konstant. Die K -Strahlung wurde bei 1200 Γ gesucht. Die Meßergebnisse zeigt Tabelle 2. Man sieht aus den beiden ersten Zeilen, daß bei angelegtem Magnetfeld stets noch eine erhebliche Intensität übrig blieb. Diese bestand aus der γ -Strahlung des Na^{22} und der Vernichtungsstrahlung, die von den Positronen hervorgerufen wird. Dies geht daraus hervor, daß 0,54 cm Blei vor der Stirnwand des Zählers diese Intensität auf rund die Hälfte herabdrückten. Im übrigen war diese Intensität, wie die Tabelle zeigt, merklich unab-

hängig vom Druck im Absorptionsraum. Die Differenz der beiden ersten Zeilen, welche die Wirkung der K -Strahlung darstellen sollte, beträgt $-1,3 \pm 2,0/\text{min}$. Wenn also K -Strahlung vorhanden war, machte sie sicher weniger als 5 Ausschläge/min.

Tabelle 2. Erster Versuch zum Nachweis der K -Strahlung.

mm Hg im Absorptionsraum	Magnetfeld r	Ausschläge je min
0,7	1200	$92,4 \pm 1,4$
68	1200	$93,7 \pm 1,4$
68	Differenz 0—1200	1430
Nulleffekt (ohne Quelle)		12

Bei der quantitativen Auswertung dieses Versuchs sind folgende Punkte zu berücksichtigen:

1. Die eventuelle K -Strahlung des Präparates würde nur zum kleinen Teil aus diesem austreten, weil das Na^{22} nicht auf der Oberfläche des Mg-Blechtes sitzt, sondern sich auf eine beträchtliche Tiefe verteilt. Nach den Tabellen von Jönsson¹⁾ errechnet man den Absorptionskoeffizienten der Ne- K -Strahlung in Mg zu $1120 \text{ cm}^2/\text{g}$, also die mittlere Austrittstiefe zu $0,89 \text{ mg}/\text{cm}^2$. In einer Oberflächenschicht von dieser Dicke sitzen aber nur $3,8\%$ des Na^{22} , wie man aus der in Fig. 1 wiedergegebenen Tiefenverteilung ausrechnet.

2. Auch für die Positronen ist die Selbstabsorption im Präparat schon merklich. Die Halbwertdicke der Positronen wurde gesondert gemessen zu $23 \text{ mg}/\text{cm}^2$. Hieraus ergibt sich auf graphischem Wege, wieder an Hand der Tiefenverteilung des Na^{22} , daß 68% der nach vorn ausgesandten Positronen zum Austritt kommen. Andererseits können aber auch einige nach rückwärts ausgesandte Positronen durch Rückdiffusion nach vorn austreten. Den Rückdiffusionskoeffizienten kann man mit $1,3$ ansetzen. Insgesamt erscheint also die Zahl der gezählten Positronen um den Faktor $0,9$ zu klein.

3. Der Zähler zählt nicht alle eintretenden K -Quanten. Für einen ähnlichen Zähler ist die Form des wirksamen Zählvolumens früher ausgemessen worden; in Fig. 2 ist sie gestrichelt eingezeichnet²⁾. Damit

¹⁾ Handb. d. Phys. XXIII, 2. Teil, S. 13, 1933. — ²⁾ W. Bothe, a. a. O. — Dieses Volumen ist auch für das Ansprechen auf Elektronen maßgebend. Ein Positron des Na^{22} erzeugt darin im Mittel nicht mehr Ionenpaare als ein absorbiertes Ne- K -Quant. Daher ist die Ansprechwahrscheinlichkeit des Zählers für die absorbierten K -Quanten sicher nicht kleiner als für die durchgehenden Positronen, so daß auch hieraus kein Fehler entstehen kann.

und mit der oben angegebenen Absorbierbarkeit der Ne- K -Strahlung in Luft errechnet man, daß im Mittel $2/3$ der eintretenden K -Quanten im Zählvolumen absorbiert und daher nachgewiesen werden.

4. Das Zählerfenster und der Gasrest im Absorptionsraum lassen nur 43% der von der Quelle kommenden K -Strahlen durch.

Mit Berücksichtigung aller dieser Umstände erhält man als obere Grenze für das Verhältnis der ausgesandten K -Quanten zu den Positronen

$$\frac{K}{\beta} < \frac{5}{1430} \cdot \frac{0,9}{0,038 \cdot 2/3 \cdot 0,43} = 0,3.$$

Nach diesem Versuch kommt also sicher weniger als ein K -Einfang auf zwei Positronen.

5. *Zweiter Versuch zur K -Strahlung.* Bei dem zuletzt beschriebenen Versuch zeigte sich, daß die Genauigkeit wesentlich begrenzt ist durch die γ -Strahlung, die hier einen sehr störenden Untergrund für die gesuchte K -Strahlung darstellte. Da nun die K -Strahlung nur aus einer dünnen Oberflächenschicht kommen konnte, die γ -Strahlung dagegen aus der ganzen Tiefe der Quelle, sollte eine sehr dünne Quelle erheblich günstiger sein. Hierzu hätte man das Na auf chemischem Wege stark konzentrieren können, doch erwies es sich als sehr schwierig, dabei die unvermeidlichen stark absorbierenden Fremdatome genügend weit zurückzudrängen. Deshalb wurde bei einem weiteren Versuch als Quelle einfach ein Stück feinsten Schmirgelpapiers benutzt, in welches die oberste, Na-reichste Schicht des aktiven Mg-Blechtes eingerieben worden war. Die Menge des Mg wurde nach Beendigung des Versuchs ermittelt, indem es mit Salzsäure abgelöst und bestimmt wurde. Die mittlere Schichtdicke betrug danach $0,13 \text{ mg/cm}^2$.

Der Abstand zwischen der Quelle (P_2 in Fig. 2) und dem Zählerfenster betrug bei diesem Versuch nur 4 cm. Eine Blende B_2 regelte den Strahlengang. Die Absorptionskammer wurde möglichst tief zwischen die Magnetpole M_2 geschoben. Um die Positronen vom Zähler fernzuhalten, genügte ein Magnetfeld von $2000 \text{ } \Gamma$; angewendet wurden $3300 \text{ } \Gamma$. Sonst verlief die Messung genau wie beim vorhergehenden Versuch. Tabelle 3 zeigt die Meßergebnisse. Für den Effekt der eventuellen K -Strahlung ergibt sich hieraus $-0,4 \pm 0,9/\text{min}$. Die Zahl der angezeigten K -Quanten ist also sicher kleiner als $2,6/\text{min}$.

Von den in voriger Ziffer aufgeführten Faktoren erhöht sich der erste für die Austrittswahrscheinlichkeit der K -Strahlung wegen der

Tabelle 3. Zweiter Versuch zum Nachweis der K -Strahlung.

mm Hg im Absorptionsraum	Magnetfeld r	Ausschläge je min
0,7	3300	$21,1 \pm 0,65$
68	3300	$21,5 \pm 0,65$
68	Differenz 0—3300	250
Nulleffekt (ohne Quelle)		12

geringen Schichtdicke auf 0,93, der zweite, auf die Positronen bezügliche, auf 1,3 wegen des Zusatzes an rückdiffundierten Positronen. Der dritte Faktor, die Anzeigewahrscheinlichkeit für K -Quanten, bleibt unverändert. Der vierte, die Durchlässigkeit von Zählerfenster plus Restgas, erhöht sich wegen des kleineren Abstandes auf 0,49. Damit ergibt sich wie vorher für das Verhältnis von K -Quanten zu Positronen eine obere Grenze von

$$K/\beta < 0,05.$$

Dieser Versuch lehrt also, daß der Zerfall des Na^{22} sicher zu weniger als $1/10$, und sehr wahrscheinlich zu weniger als $1/20$ durch K -Einfang erfolgt. Dies widerspricht den theoretischen Voraussagen von Lamb (vgl. Tabelle 1), unabhängig von der angenommenen Spinänderung und Art der Kopplung.

Zusammenfassung. 1. Für die drei Aktivitäten, die durch Beschießen von Magnesium mit Deuteronen entstehen (Mg^{27} , Na^{22} , Na^{24}), wurden die Anregungskurven und die ungefähren Wirkungsquerschnitte für Deuteronen bis etwa 7 e-MV bestimmt und diskutiert (Ziff. 3).

2. Auf indirektem (Ziff. 2) und direktem Wege (Ziff. 4 und 5) wurde gefunden, daß beim Na^{22} der K -Einfang, wenn er überhaupt vorkommt, größenordnungsmäßig schwächer ist als theoretisch berechnet wurde.

Heidelberg, Institut für Physik am Kaiser Wilhelm-Institut für medizinische Forschung, 8. Oktober 1943.

Zur Phänomenologie der Trennverfahren.

Von Alfred Klemm, Berlin-Dahlem.

Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Dezember 1943.)

Es wird dargelegt, daß die Phänomenologie der einphasigen eindimensionalen Entmischungsvorgänge im Schwerfeld, im Wärmestrom, im stationären Diffusionsstrom und im elektrischen Strom die gleiche ist. Die Materialeigenschaften kann man durch die beiden Konstanten Entmischbarkeit und Diffusionskonstante charakterisieren. Als Ursache der Entmischung ist die angewandte Kraft oder das angewandte Potential Q anzusehen. Eine Betrachtung der praktisch realisierbaren Q -Werte lehrt, daß nur durch das elektrische Feld ein für jede gewünschte Trenngüte ausreichendes Potential Q wirklich aufgebracht werden kann. In den drei anderen Fällen (Zentrifuge, Thermodiffusion und Diffusion) ist man zur Steigerung der Trennwirkung auf das Gegenstromprinzip angewiesen. Für die Trennung mittels Gegenstrom gelten bei optimaler Konvektionsgeschwindigkeit fast die gleichen Formeln wie für den eindimensionalen Trennvorgang. Die beabsichtigte Wirkung der Gegenstromanordnung kommt darin zum Ausdruck, daß in die Formeln das mit dem Vervielfachungsfaktor (\approx Länge des Trennschachtes/doppelte Breite des Trennschachtes) multiplizierte Potential einzusetzen ist.

Ein typischer einphasiger Entmischungsvorgang ist die Sedimentation. Dabei wirkt eine Kraft auf ein zunächst homogenes Gemisch. Infolgedessen erhalten zwei Komponenten des Gemisches verschiedene Sedimentationsgeschwindigkeiten, deren Differenz die Entmischungsgeschwindigkeit ist. An den beiden Begrenzungen des Sedimentationsraumes treten entgegengesetzte Änderungen des Mischungsverhältnisses auf. Je stärker die Entmischung wird, um so mehr macht sich die Vermischung durch die Molekularbewegung bemerkbar. Schließlich wird ein stationärer Zustand erreicht, bei dem die Entmischung keineswegs vollständig ist.

Normalerweise verbindet man mit dem Begriff Sedimentation die Vorstellung, daß die Schwerkraft die Ursache der Entmischung sei. Da aber Entmischungsvorgänge innerhalb einer Phase rein äußerlich immer gleich verlaufen, wenn durch irgendeine Kraft eine Entmischung erzeugt wird, so ist es vielleicht gerechtfertigt, nicht nur von Sedimentation im Schwerfeld, sondern auch von Sedimentation im Zentrifugalfeld, im Temperaturgradienten, im stationären Dichtegefälle und im elektrischen Feld zu reden.

In vorliegender Arbeit soll gezeigt werden, daß in der Tat alle diese einphasigen Entmischungsvorgänge zu gleichartigen raum-zeitlichen

Konzentrationsänderungen führen, die von der erzwungenen Entmischungstendenz und der natürlichen Vermischungstendenz beherrscht sind.

Im ersten Abschnitt werden wir die phänomenologischen Beziehungen aufstellen, die bei der Sedimentation gelten. Mit Hilfe dieser Beziehungen wird dann im 2. Abschnitt beschrieben, welche Anreicherungen mit verschiedenen physikalischen Ursachen der Entmischung erreichbar sind. Diese Anreicherungen sind insbesondere bei schweren Isotopen, mit Ausnahme des elektrischen Falles, sehr klein. Man kann aber durch das Gegenstromprinzip eine Vervielfachung der Elementareffekte herbeiführen. Darauf wird im 3. Abschnitt kurz eingegangen. Es wird darauf hingewiesen, daß bei der Gegenstromanordnung die Entmischung ganz ähnlich verläuft wie bei der einfachen Sedimentation, weil in beiden Fällen die Entmischungsgeschwindigkeit mit der Vermischungsgeschwindigkeit konkurriert.

1. Phänomenologie der eindimensionalen Sedimentation.

Wenn eine Teilchenart die Geschwindigkeit u in der x -Richtung besitzt, so ist die Änderung der Dichte n jener Teilchenart mit der Zeit t gegeben durch

$$\frac{\partial n}{\partial t} = - \frac{\partial u n}{\partial x}. \quad (1)$$

n = Zahl der Teilchen in cm^3 . Von der Geschwindigkeit u kann man einen Teil abspalten, der dem relativen Dichtegradienten proportional ist:

$$u = v - D \frac{\partial \ln n}{\partial x}, \quad (2)$$

D = Diffusionskonstante.

Die Geschwindigkeit u wird durch diesen Ansatz zerlegt in die vom Dichtegradienten unabhängige Sedimentationsgeschwindigkeit v und die Diffusionsgeschwindigkeit $-D \frac{\partial \ln n}{\partial x}$. Die Geschwindigkeitsdifferenz für zwei Teilchenarten 1 und 2 mit der mittleren Diffusionskonstante D ist

$$\Delta u = \Delta v - D \frac{\partial \ln q}{\partial x}. \quad (3)$$

$\Delta u = u_2 - u_1$, $\Delta v = v_2 - v_1$ = Entmischungsgeschwindigkeit,
 $-D \frac{\partial \ln q}{\partial x}$ = Vermischungsgeschwindigkeit, $q = \frac{n_2 n_{10}}{n_1 n_{20}}$ = Trennfaktor,
 n_{20}/n_{10} = ursprüngliches Mischungsverhältnis, der Index 0 bezeichnet den Beginn $t = 0$.

Durch Einsetzen von (2) in (1) erhält man

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -v \frac{\partial n}{\partial x} - \frac{\partial v}{\partial x} n + D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \frac{\partial D}{\partial x} \frac{\partial n}{\partial x}. \quad (4)$$

An den undurchlässigen Grenzen des Sedimentationsraumes sowie im stationären Gleichgewicht ($t \rightarrow \infty$) verschwinden u und Δu , so daß gilt

$$v = D \frac{\partial \ln n}{\partial x} \quad (5)$$

und

$$\Delta v = D \frac{\partial \ln q}{\partial x}. \quad (6)$$

Beginn der Sedimentation. Ein Gemisch von verschiedenen Teilchenarten sei zwischen den Ebenen $x = 0$ und $x = X$ stetig verteilt. Zur Zeit $t = 0$ beginne die Sedimentation. Dabei erhalte eine herausgegriffene Teilchenart die Geschwindigkeit u_0 . Wenn diese Teilchenart die Ebenen 0 und X nicht passieren kann, dann treten Konzentrationsänderungen auf, und zwar zuerst in der Nähe der Grenzflächen $x = 0$ und $x = X$. Diese ersten Entmischungsvorgänge sind unabhängig von der Länge X des Sedimentationsraumes, weshalb sie getrennt voneinander behandelt werden können.

Nach einer Sedimentationszeit von t Sekunden ist die mittlere Dichte \bar{n} jener herausgegriffenen Teilchenart in einer von den Ebenen 0 und x begrenzten Schicht

$$\bar{n} = \bar{n}_0 - \frac{1}{x} \int_0^x u(x) n(x) dx.$$

Bei festgehaltenem x erhält man für $t \rightarrow 0$

$$\frac{\partial \bar{n}}{\partial t} = -\frac{1}{x} u_0(x) n_0(x).$$

Für $t \rightarrow 0$ und $x \rightarrow 0$ ergibt sich

$$\frac{\partial n(\theta)}{\partial t} = \pm \infty.$$

Die zeitliche Konzentrationsänderung an der Grenzfläche erfolgt also im ersten Moment mit unendlicher Geschwindigkeit. Daraus folgt, daß für die Behandlung des Beginns der Sedimentation in (4) alle diejenigen Glieder zu streichen sind, die beim Übergang $x \rightarrow 0$ und $t \rightarrow 0$ nicht unendlich groß werden. Weil v und D stetige Funktionen von x sind und $\partial n / \partial x$ wegen der Randbedingung endlich ist, reduziert sich demnach (4) für $t \rightarrow 0$ zur gewöhnlichen Differentialgleichung der Diffusion

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}. \quad (7)$$

Wir haben nun zu beachten, daß die Ebene $x = 0$ undurchlässig sein soll, so daß sich die ins Auge gefaßte Teilchenart an der Grenzfläche staut. An der Stelle $x = 0$ hat man sich also eine Quelle zu denken, die pro Sekunde und cm^2 die Menge $-v n_0$ liefert.

Wenn zur Zeit $t = 0$ eine Menge $-v n_0 dt$ von der Stelle $x = 0$ aus in der positiven x -Richtung wegdifundiert, so ist diese Menge nach t Sekunden verteilt nach der halben Glockenkurve

$$dn = -\frac{v n_0 dt}{\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}.$$

Diese Funktion erfüllt nämlich 1. die Differentialgleichung der Diffusion (7), 2. die Anfangsbedingung $dn_0 = 0$ für $x \neq 0$, 3. die Randbedingung

$$\frac{\partial dn(0)}{\partial x} = 0$$

und 4. die Bedingung der Erhaltung der Menge

$$\int_{x=0}^{x=\infty} dn dx = -v n_0 dt.$$

Wenn die Quelle t Sekunden lang mit konstanter Stärke strömt, so ergibt sich der Konzentrationsverlauf durch Überlagerung der Glockenkurven zu

$$\int_0^t dn = n - n_0 = -\int_0^t \frac{v n_0 dt}{\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}.$$

Wir führen ein

$$z = \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \quad (8)$$

und erhalten

$$\frac{n - n_0}{n_0} = -\frac{2v}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{t}{D}} \psi(z), \quad (9)$$

wo

$$\psi(z) = z \int_z^\infty \frac{e^{-z^2}}{z^2} dz = e^{-z^2} - \sqrt{\pi} z [1 - \Phi(z)] \quad (10)$$

und

$$\Phi(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-z^2} dz. \quad (11)$$

Die Funktion $\psi(z)$ ist in Fig. 1 dargestellt. Für $x = 0$ ist $\psi(z) = 1$. Die von der Funktion $\psi(z)$ und der positiven z -Achse eingeschlossene Fläche ist

$$\int_0^{\infty} \psi(z) dz = \frac{\sqrt{\pi}}{4}. \quad (12)$$

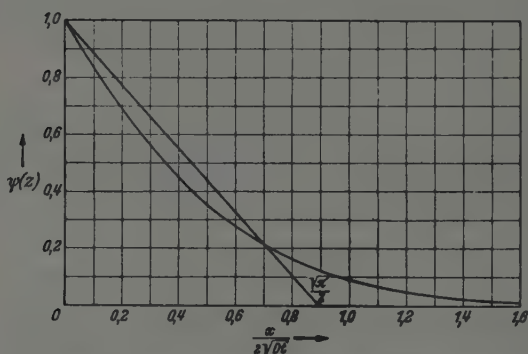


Fig. 1. Konzentrationsverlauf zu Beginn der Anreicherung.

Ein flächengleiches Dreieck wird von dem Ordinatenabschnitt $\psi(z) = 1$ und dem Abszissenabschnitt $z = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$ eingeschlossen. Die praktische Reichweite $x(t)$ des Konzentrationsabfalles ergibt sich daraus zu

$$x(t) = \sqrt{\pi D t}. \quad (13)$$

Um zum Trennfaktor q zweier Teilchenarten 1 und 2 überzugehen, bilde man sein logarithmisches Differential

$$\frac{dq}{q} = \frac{dn_2}{n_2} - \frac{dn_1}{n_1}. \quad (14)$$

Da zu Beginn der Sedimentation nur kleine Anreicherungen ($q \approx 1$) in Betracht kommen, kann man (9) in (14) einsetzen. Für zwei Teilchenarten mit der mittleren Diffusionskonstante D und der Entmischungsgeschwindigkeit $v_2 - v_1 = \Delta v$ erhält man

$$q - 1 = -\frac{2 \Delta v}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{t}{D}} \psi(z), \quad (15)$$

oder auch mit (13)

$$q - 1 = -\frac{2 \Delta v x(t)}{\pi D} \psi(z). \quad (16)$$

Sedimentationsgleichgewicht. Wenn sich eine herausgegriffene Teilchenart im stationären Gleichgewicht befindet, so gilt für diese

$$v = D \frac{d \ln n}{d x} \quad (5)$$

Für zwei Teilchenarten mit einer mittleren Diffusionskonstanten D erhält man

$$\Delta v = D \frac{d \ln q}{d x} \quad (6)$$

Im stationären Gleichgewicht ist also die Entmischungsgeschwindigkeit Δv umgekehrt gleich der Vermischungsgeschwindigkeit $-D \frac{d \ln q}{d x}$.

Die Integration von (6) ergibt

$$\ln q = \frac{\Delta v (x - x_0)}{D} \quad (17)$$

Dabei ist $x = x_0$ die Stelle, wo das ursprüngliche Mischungsverhältnis n_{20}/n_{10} herrscht. Wenn die Gesamtdichte $n_1 + n_2$ konstant ist, dann findet man aus der Bedingung

$$\int_{x_0}^X (n_2 - n_{20}) dx = 0$$

für x_0 den Wert

$$\frac{\Delta v x_0}{D} = \ln \left[\frac{n_{20}}{n_{10}} \frac{e^{\frac{n_{10}}{n_{10} + n_{20}} \frac{\Delta v X}{D}} - 1}{1 - e^{-\frac{n_{20}}{n_{10} + n_{20}} \frac{\Delta v X}{D}}} \right] \quad (18)$$

Speziell für $n_{10} = n_{20}$ ergibt sich

$$x_0 = \frac{X}{2}, \quad (19)$$

und für $n_{20} \ll n_{10}$

$$\frac{\Delta v x_0}{D} = \ln \left[\frac{D}{\Delta v X} \left(e^{\frac{\Delta v X}{D}} - 1 \right) \right] \quad (20)$$

Für $n_{20} \ll n_{10}$ ist außerdem

$$q = \frac{n_2}{n_{20}} \text{ und } \Delta v = v_2. \quad (21)$$

Aus der Definition des Trennfaktors und (17) folgt

$$\frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{1}{1 + e^{-\left[\frac{\Delta v (x - x_0)}{D} + \ln \frac{n_{20}}{n_{10}} \right]}} \quad (22)$$

Diese Gleichung gilt auch, wenn $n_1 + n_2$ nicht konstant ist.

Die Fig. 2 zeigt den Konzentrationsverlauf $\frac{n_2}{n_1 + n_2}$ nach (22) als Funktion von $\frac{\Delta v (x - x_0)}{D} + \ln \frac{n_{20}}{n_{10}}$. Ferner ist in die Fig. 2 als Beispiel die Lage der Strecke X eingezeichnet für den Fall $n_1 + n_2 = \text{konst.}$, $\frac{n_{20}}{n_{10}} = \frac{1}{2}$ und $\frac{X \Delta v}{D} = 4$. Die schraffierten Flächen sind gleich groß.

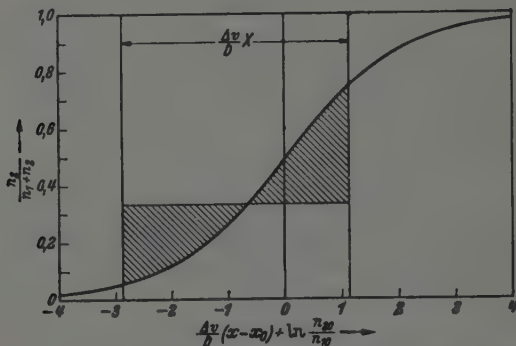


Fig. 2. Konzentrationsverlauf im stationären Gleichgewicht.

Vollständiger Ablauf der Sedimentation. Wenn v und D ortsunabhängig sind, so reduziert sich (4) zu der Differentialgleichung

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -v \frac{\partial n}{\partial x} + D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}. \quad (23)$$

Mason und Weaver ¹⁾ haben vollständige Lösungen dieser Differentialgleichung für konstantes v , d. h. für eine seltene Teilchenart, angegeben.

Für die Anfangsbedingung $n = n_0 = \text{konst.}$ geben sie bei endlicher Tiefe X die Reihendarstellung

$$\frac{n}{n_0} = \frac{p e^{p y}}{e^p - 1} + \pi \left(\frac{4}{p} \right)^2 e^{\frac{p(2y-t')}{4}} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{e^{-\frac{m^2 \pi^2 t'}{p}} m \left[1 + (-1)^m e^{-\frac{p}{2}} \right] \left[\sin m \pi y + \frac{2 \pi m}{p} \cos m \pi y \right]}{\left[1 + \left(\frac{2 \pi m}{p} \right)^2 \right]^{\frac{3}{2}}}. \quad (24)$$

Dabei ist

$$p = \frac{vX}{D}, \quad y = \frac{x}{X} \quad \text{und} \quad t' = \frac{vt}{X}. \quad (25)$$

Die gleiche Formel leitet de Groot ²⁾ von neuem ab.

¹⁾ M. Mason u. W. Weaver, Phys. Rev. 23, 424, 1924. — ²⁾ R. de Groot, Physica 9, 801, 1942.

Für $t \rightarrow \infty$ geht (24) über in die für das stationäre Gleichgewicht gefundene Gleichung (17), wenn man in (17) für q , Δv und x_0 die für eine seltene Komponente gültigen Ausdrücke gemäß (20) und (21) einsetzt.

Bei unendlicher Tiefe ($X = \infty$) erhalten Mason und Weaver die Integraldarstellung

$$\frac{n}{n_0} = -\frac{2s}{\sqrt{\pi}} e^{-(s-z)^2} + \frac{1}{2} [1 - \Phi(s-z)] + \frac{1}{2} e^{4sz} [1 + 4s(s+z)] [1 - \Phi(s+z)]. \quad (26)$$

Dabei ist

$$s = \frac{v}{2} \sqrt{\frac{t}{D}}, \quad (27)$$

$$z = \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \quad (8)$$

und Φ das Fehlerintegral.

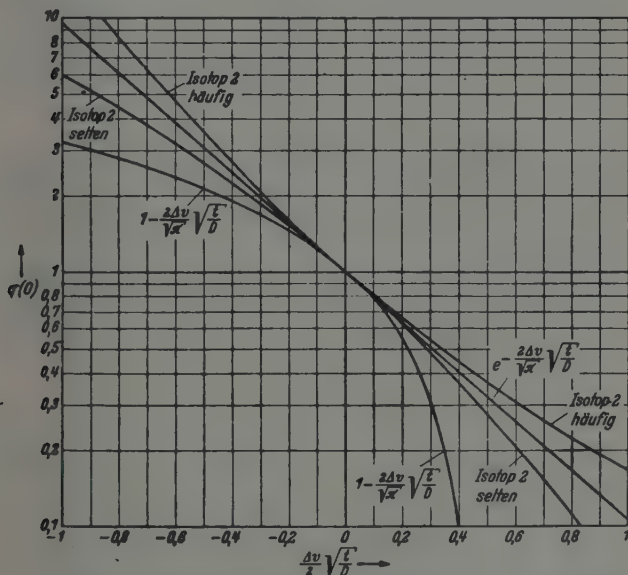


Fig. 3. Das zeitliche Anwachsen des Trennfaktors an der Grenzfläche.

Entwicklung der rechten Seite von (26) nach Potenzen von s liefert in erster Näherung die für den Beginn der Anreicherung gefundene Gleichung (9).

Für $x = 0$ ergibt sich aus (26)

$$\frac{n(0)}{n_0} = -\frac{2s}{\sqrt{\pi}} e^{-s^2} + (1 + 2s^2) [1 - \Phi(s)]. \quad (28)$$

Für ein seltenes Isotop 2 ($s_2 = \frac{\Delta v}{2} \sqrt{\frac{t}{D}}$) und ein häufiges Isotop 1 ($s_1 = 0$) ist der Trennfaktor $q(0) = \frac{n_2(0)}{n_{20}}$ nach Gleichung (28) in Fig. 3 als Funktion von $\frac{\Delta v}{2} \sqrt{\frac{t}{D}}$ aufgetragen.

Bei einem binären Isotopengemisch ist die Anreicherung eines seltenen Isotops 2 gleichzeitig die Abreicherung eines häufigen Isotops 1. Der Reziprokwert von (28) mit Umkehr des Vorzeichens von s liefert also den Trennfaktor für ein häufiges Isotop 2. Er ist ebenfalls in Fig. 3 eingezeichnet. Für mittlere Mischungsverhältnisse liegt der Trennfaktor in dem von beiden Kurven begrenzten Gebiet. Mitten durch dieses Gebiet läuft die Funktion $e^{-\frac{2\Delta v}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{t}{D}}}$.

Der für den Beginn der Anreicherung erhaltene Näherungswert $q(0) = 1 - \frac{2\Delta v}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{t}{D}}$ nach (15) ist ebenfalls in Fig. 3 eingezeichnet, damit man sehen kann, wie weit er als Näherungswert brauchbar ist.

2. Die physikalischen Ursachen der Entmischung.

Die wichtigsten Ergebnisse der eindimensionalen phänomenologischen Theorie der Entmischung durch Sedimentation sind folgende einfache Beziehungen:

1. Am Anfang der Entmischung entstehen nur in der Nähe der Grenzen des Entmischungsraumes (bei $x = 0$ und $x = X$) Änderungen des Mischungsverhältnisses. Der Trennfaktor $q(0)$ an der Stelle $x = 0$ ist gegeben durch

$$\ln \frac{1}{q(0)} = \frac{2\Delta v x(t)}{\pi D}, \quad (16a)$$

$q(x) = \frac{n_2(x)n_{10}}{n_1(x)n_{20}}$ = Trennfaktor an der Stelle x , $n_i(x)$ = Dichte der Teilchenart i an der Stelle x , n_{20}/n_{10} = ursprüngliches Mischungsverhältnis, $\Delta v = v_2 - v_1$ = Entmischungsgeschwindigkeit, v_i = Geschwindigkeit der Teilchenart i relativ zur Grenze des Entmischungsraumes bei Beginn der Entmischung, D = mittlere Diffusionskonstante der Teilchenarten 1 und 2, $x(t) = \sqrt{\pi D t}$ = die Länge, auf die sich nach der Versuchszeit t die Entmischung erstreckt.

2. Im stationären Endzustand der Entmischung gilt

$$\ln \frac{q(X)}{q(0)} = \frac{\Delta v X}{D}, \quad (17a)$$

X = Länge des Entmischungsraumes.

Bei der Gewinnung dieser Beziehungen war es ganz gleichgültig, mit welchen Mitteln die Entmischungsgeschwindigkeit erzeugt wird. Diese Mittel der Entmischung sollen uns in diesem Abschnitt beschäftigen. Die wichtigsten sind Zentrifugalkraft, Temperaturgradient, stationärer Dichtegradient und elektrische Kraft.

Die Entmischungsgeschwindigkeit Δv sei das Produkt von Entmischbarkeit α , Beweglichkeit D/kT und angewandter Kraft K :

$$\Delta v = \alpha \frac{D}{kT} K, \quad (29)$$

k = Boltzmannsche Konstante, T = absolute Temperatur.

Bei Zentrifugalkraft sei vorausgesetzt, daß es sich um Isotope handelt, deren Wechselwirkungen mit ihrer Umgebung völlig gleichartig sind, so daß nur die Verschiedenheit der Zentrifugalkraft, nicht aber die Verschiedenheit der Diffusionskonstanten zur Entmischungsgeschwindigkeit Anlaß gibt. Dann ist die angewandte Kraft

$$K = m r \omega^2. \quad (30)$$

$m r \omega^2$ = Zentrifugalkraft, r = Bahnradius, ω = Winkelgeschwindigkeit.

Ferner ist dann $\alpha = \frac{\Delta m}{m}$.

Bei Entmischung durch einen Temperaturgradienten werde die Entmischbarkeit α mit dem Thermodiffusionsfaktor identifiziert. Als angewandte Kraft hat man dann zu setzen

$$K = - \frac{dkT}{dx}. \quad (31)$$

Bei der Entmischung infolge eines stationären Dichtegradienten oder infolge einer elektrischen Kraft beruht die Entmischbarkeit auf einer Verschiedenheit der Reibung. (Es werde angenommen, daß die zu entmischenden Teilchen gleiche Ladung haben.) Zur Aufrechterhaltung der Reibung ist es notwendig, daß eine 3. Teilchenart dauernd in der x -Richtung durch den Entmischungsraum strömt. Damit dies möglich ist, müssen die Wände des Entmischungsraumes semipermeabel, d. h. für die 3. Teilchenart durchlässig sein. Als semipermeable Wände kommen Phasengrenzen in Betracht.

Wenn keine äußeren Kräfte wirken, dann muß die Strömung der 3. Teilchenart durch einen stationären Dichtegradienten aufrechterhalten werden. Ist die Gesamtdichte von 3 Komponenten konstant, so haben die beiden zu entmischenden Komponenten zusammen den

umgekehrt gleichen Dichtegradienten wie die strömende 3. Komponente. Die Entmischungsgeschwindigkeit der Teilchenarten 1 und 2 ist

$$\Delta v = - \Delta D \frac{d \ln n}{d x}, \quad (32)$$

n = Dichte der Teilchenart 1 oder 2, $\Delta D = D_2 - D_1$.

Damit (32) mit (29) identisch werde, seien im stationären Dichtegradienten die angewandte Kraft und die Entmischbarkeit definiert durch die Gleichungen

$$K = k T \frac{d \ln n}{d x} \quad (33)$$

und

$$\alpha = - \frac{\Delta D}{D}. \quad (34)$$

Bei Anreicherungsverfahren mittels Ionenwanderung im elektrischen Felde sind Dichteunterschiede nicht notwendig. Die Strömung und damit Reibung wird durch Ladungsunterschiede aufrechterhalten. Als angewandte Kraft ist die der elektrischen Kraft umgekehrt gleiche Reibungskraft zu setzen:

$$K = - e E, \quad (35)$$

e = Ladung der Ionen 1 und 2, E = elektrische Feldstärke.

Wegen der Schwierigkeit, die Joulesche Wärme abzuführen, kann die Feldstärke nicht beliebig groß gewählt werden. Bei guten Ionenleitern läßt sich eine Feldstärke von etlichen Volt/cm ohne zu starke Erwärmung aufrechterhalten. Die im cm^3 sekundlich entwickelte Joulesche Wärme ist $\kappa \cdot E^2$. Die spezifische Leitfähigkeit κ ist eine Summe von Teilleitfähigkeiten, die den stromführenden Komponenten des Gemisches zukommen. Im Interesse geringer Wärmeentwicklung ist es günstig, wenn die Teilleitfähigkeiten derjenigen Komponenten, die nicht entmischt werden sollen, möglichst klein sind. Andererseits sollten die Teilleitfähigkeiten der zu entmischenden Komponenten groß sein, weil dann die Beweglichkeit und damit die Entmischungsgeschwindigkeit groß ist. In dieser Beziehung ist das α -AgJ mit seiner großen Beweglichkeit der Silberionen und geringen Beweglichkeit der Jodionen für die Entmischung der Silberisotope ein sehr geeigneter Elektrolyt; dagegen würde sich in metallischem Silber bei der gleichen Feldstärke durch Elektronenleitung untragbar viel Wärme entwickeln.

Bei Sedimentation im Temperaturgradienten ist es im Interesse der vollen Ausnutzung des Wärmestromes ebenfalls gut, wenn die Wärmeleitung nur von den zu entmischenden Komponenten herrührt

Tabelle 1. Angewandte Kraft und angewandtes Potential.

	Zentrifugalkraft	Temperaturgradient	Dichtegradient	Elektrisches Feld
Angewandte Kraft K	$m r \omega^2$	$-\frac{d k T}{d x}$	$k T \frac{d \ln n}{d x}$	$-e E$
Realisierbare Feldstärke	$r \omega^2 = 3,5 \cdot 10^8 \frac{\text{cm}}{\text{sec}^2}$ *)	$\frac{d T}{d x} = 1000 \frac{\text{Grad}}{\text{cm}}$	$\frac{d \ln n}{d x} = 1 \text{ cm}^{-1}$	$E = 1 \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$
Daraus berechnete Kraft in dyn	$5,8 \cdot 10^{-14}$ ($m = 100 m_H$)	$1,4 \cdot 10^{-13}$	$4,1 \cdot 10^{-14}$ ($T = 300^\circ \text{K}$)	$1,6 \cdot 10^{-13}$ ($e = 1 \text{ El. Ldg.}$)
Angewandtes Potential $Q = -X K$	$-X m r \omega^2$	$k (T(X) - T(0))$	$-k T \ln \frac{n(X)}{n(0)}$	$X e E$
Realisierbare Spanne	$X r \omega^2 = 5,8 \cdot 10^8 \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}^2}$ *)	$T(X) - T(0) = 500^\circ \text{K}$	$\ln \frac{n(X)}{n(0)} = 1$	$X E = X \text{ Volt}$
Daraus berechnetes angewandtes Potential in cal/mol	-1380 ($m = 100 m_H$)	-990	-594 ($T = 300^\circ \text{K}$)	$-23000 X$ ($e = 1 \text{ El. Ldg.}$)

*) Dieser Wert ist mit dem Rotor XV von The Svedberg (Baujahr 1936) erreicht worden; The Svedberg u. O. Pedersen, Handb. d. Kolloidwissenschaft 7, 1940.

und nicht z. B. von beigemischten anderen Komponenten, Wellen oder Elektronen.

In Tabelle 1 ist in Zeile 1 die angewandte Kraft bei den vier besprochenen Entmischungsursachen verzeichnet. Um für die Größenordnung dieser Kraft einen Begriff zu erhalten, sind in den Zeilen 2 und 3 Zahlenbeispiele angeführt.

Es werde jetzt entsprechend der angewandten Kraft K das angewandte Potential Q eingeführt durch die Gleichung

$$Q = - X K. \quad (36)$$

Der relative Unterschied der Mischungsverhältnisse an den Enden der Strecke X im stationären Gleichgewicht ist nach (17a), (29) und (36):

$$\ln \frac{q(X)}{q(0)} = - \frac{\alpha Q}{k T}. \quad (37)$$

Für die erreichbare Entmischung kommt es also, abgesehen von der Temperatur und der Entmischbarkeit, darauf an, wie groß das angewandte Potential ist. In Tabelle 1, Zeile 4, ist das angewandte Potential als Funktion der maßgebenden Parameter eingetragen.

Das angewandte Potential kann aus verschiedenen Gründen nicht beliebig groß gemacht werden. So ist z. B. die Strecke, längs derer sich in einer bestimmten Zeit t das stationäre Gleichgewicht annähernd einstellt, von der Größenordnung $x(t) = \sqrt{\pi D t}$. Es entsteht also erst dann eine Anreicherung gemäß (37), wenn die Versuchszeit von der Größenordnung

$$t = \frac{X^2}{\pi D} \quad (13a)$$

ist. Diese Versuchszeit kann bei kleiner Diffusionskonstante unbequem groß werden, so daß man nur ein kleines X , und damit bei beschränkter Kraft nur ein kleines Potential ausnutzen kann. In Tabelle 2 ist neben der Diffusionskonstante D die Länge X eingetragen, die nach einer Versuchszeit von 1 Tag annähernd ins Gleichgewicht gebracht werden kann.

Tabelle 2. Einstellzeit und Ausbeute.

	$D \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}} \right]$	$X [\text{cm}]$	$n \left[\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \right]$
Gase (1 Atm.).....	10^6	600	$4 \cdot 10^{-5}$
Flüssigkeiten.....	1	2	$4 \cdot 10^{-3}$
Feste Körper	$< 10^{-5}$	$< 0,006$	$4 \cdot 10^{-3}$

Wie man sieht, ist bei festen Körpern die Länge X sehr klein. (Es gibt jedoch einige feste Körper, z. B. α -Ag J, bei denen die Diffusions-

konstante und damit X ebenso groß ist wie bei Flüssigkeiten.) Tabelle 2 enthält außerdem die Dichten n . Das Produkt $n \cdot X$ gibt ein Maß für die Mengenausbeute pro Flächeneinheit.

Außer der Zeitfrage schränken je nach der Art des Verfahrens physikalische Gründe das angewandte Potential ein.

Bei der Zentrifuge ist durch die Festigkeit des Zentrifugenkörpers eine obere Grenze gesetzt.

Im Fall der Thermodiffusion ist die maximale Temperaturdifferenz wegen des begrenzten Existenzbereiches der Substanzen auf einige 100° beschränkt.

Bei Trennverfahren durch Diffusion würde ein großer Quotient der Dichten an den beiden Enden des Entmischungsraumes die Mengenausbeute stark herabsetzen. Aus diesem Grunde wird man $\ln \frac{n(0)}{n(X)}$ nicht viel größer als 1 wählen.

Dagegen sind bei Ionenwanderungsversuchen dem anwendbaren Potential praktisch keine Schranken gesetzt.

In den Zeilen 5 und 6 der Tabelle 1 folgt eine Zusammenstellung der etwa anwendbaren Potentiale bei den besprochenen vier Kraftarten.

Um die Entmischbarkeit α von Isotopen besser vergleichen zu können, werde sie auf die Einheit der relativen Massendifferenz $\Delta m/m$ bezogen, und diese reduzierte Entmischbarkeit werde Masseneffekt μ genannt:

$$\mu = \alpha / \frac{\Delta m}{m}, \quad (38)$$

$\Delta m = m_2 - m_1$, $m_2 > m_1$, m = mittlere Masse der Isotope 1 und 2. Der Absolutbetrag der Masseneffekte liegt erfahrungsgemäß zwischen 0 und 1.

Bei Schwer- und Zentrifugalkraft ist μ definitionsgemäß exakt gleich 1.

Im Temperaturgradienten ist nach Enskog bei einem binären Gas aus gleichgroßen, glatten, harten Kugeln $\mu = 0,45$, für Neon bei 450° K wurde $\mu = 0,32$ ¹⁾, für Krypton bei 450° K $\mu = 0,2$ ²⁾ und für ein flüssiges C_6H_6 - C_6D_6 -Gemisch ($\frac{\Delta m}{m} = 0,67$) bei 323° K $\mu = 0,33$ ³⁾ gefunden.

Im Dichtegradienten wurde für verdünnte Gase in Quecksilberdampf von 2 mm Druck $\mu = 0,5$ ⁴⁾, für Wasserstoff in Palladium bei

¹⁾ O. Nier, Phys. Rev. 57, 338, 1940. — ²⁾ K. Clusius u. G. Dickel, ZS. f. phys. Chem. (B) 52, 348, 1942. — ³⁾ H. Korsching, Naturwiss. 31, 348, 1943. — ⁴⁾ H. Barwich, ZS. f. Phys. 100, 166, 1936.

500° K $\mu = 0,38^1$) und für Kupfer in $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ bei 623° K $\mu \simeq 0,5^2$) gefunden.

Für die Wanderung isotoper Ionen im elektrischen Feld wurde in wässrigen Lösungen $\mu = 0^3$) und in $\alpha\text{-AgJ}$ bei 503° K für die Silberionen $\mu = 0,11^4$) gefunden.

Die hier angeführten Masseneffekte sind wohl die einzigen, die man bis jetzt gemessen hat. Sie sind mit mehr oder weniger großen Fehlern behaftet, über die man sich an Hand der zitierten Original-literatur orientieren kann.

Der Zusammenhang zwischen dem Masseneffekt und den physikalischen Eigenschaften der Komponenten eines Gemisches kann nur bei idealisierten Gasen und Kristallen durch die kinetische Theorie streng angegeben werden. Es wurden auch Versuche gemacht, in schwierigeren realen Fällen, z. B. bei Ionenwanderung in wässrigen Lösungen⁵), bei Thermodiffusion in Gasen⁶) und in kondensierter Phase⁷) theoretisch etwas auszusagen. Auf dieses interessante Gebiet soll jedoch hier nicht eingegangen werden.

Die problematischen Materialeigenschaften, die den stationären Gleichgewichtszustand bestimmen, lassen sich in dem Produkt aus Masseneffekt und angewandtem Potential zusammenfassen. Man braucht diese Größe nur mit der relativen Massendifferenz zu multiplizieren und durch RT zu dividieren, um nach (37) die erreichbare Entmischung zu erhalten. (Für 300° K ist $RT = 594$ cal/mol.) In die Tabelle 3 wurden experimentelle μQ -Werte der besprochenen vier Sedimentationsverfahren und der wichtigsten bisher zur Isotopenanreicherung herangezogenen chemischen Verfahren aufgenommen.

Bei den chemischen Verfahren ist das angewandte Potential Q von der Größenordnung 10000 cal/mol. Wie aus den Angaben der Tabelle 3 ersichtlich, sind demnach die Masseneffekte bei chemischen Verfahren gut zehnmal kleiner als bei den vier Sedimentationsverfahren. Man kann die chemischen Gleichgewichtskonstanten bei Gasen ziemlich gut aus Molekülschwingungen berechnen, die von Spektrallinien her bekannt sind⁸).

¹) W. Jost u. A. Wiedmann, ZS. f. phys. Chem. (B) 29, 247, 1935; 45, 285, 1940. — ²) A. Klemm, ebenda 193, 29, 1943. — ³) J. Kendall u. F. White, Proc. Nat. Acad. Sci. 10, 458, 1924; G. Pilley, Phil. Mag. 49, 889, 1925; J. Kendall, Nature 150, 136, 1942. — ⁴) A. Klemm, ZS. f. phys. Chem. wird erscheinen. — ⁵) R. Jette, Phil. Mag. (7) 3, 258, 1927. — ⁶) R. Clark Jones, Phys. Rev. 58, 111, 1940; 59, 1019, 1941. — ⁷) K. Wirtz u. J. Hiby, Phys. ZS. 44, 369, 1943. — ⁸) H. Urey u. L. Greiff, J. Am. Chem. Soc. 57, 321, 1935; L. Waldmann, Naturwiss. 31, 205, 1943.

Tabelle 3. Experimentelle μQ -Werte.

Methode	Beispiel	Getrennte Isotope	μQ cal/mol
Zentrifugalkraft	$X r \omega^2 = 5,8 \cdot 10^8 \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}^2}$ $m = 100 m_H, \mu = 1$		- 1380
Temperaturgradient	Neon $\Delta T = 700^\circ \text{K}$ $\mu = 0,32$ Krypton $\Delta T = 700^\circ \text{K}$ $\mu = 0,2$ $\text{C}_6\text{H}_6\text{-C}_6\text{D}_6$ $\Delta T = 42^\circ \text{K}$ $\mu = 0,33$	$^{20}\text{Ne}, ^{22}\text{Ne}$ $^{84}\text{Kr}, ^{86}\text{Kr}$ H, D	- 444 - 278 - 27
Dichtegradient ($T = 300^\circ \text{K}$)	Gase $\ln \frac{n(X)}{n(0)} = 1$ $\mu = 0,5$	z. B. $^{20}\text{Ne}, ^{22}\text{Ne}$	- 297
Elektrische Kraft	$\alpha\text{-AgJ}, E = 1 \text{ Volt/cm}$ $e = 1 \text{ El. Ldg.}, \mu = 0,11$	$^{107}\text{Ag}, ^{109}\text{Ag}$	- 2540 X
Chemische Kraft ($T = 300^\circ \text{K}$)	Wasserdampf-Wasser $\text{NH}_3\text{-Gas -NH}_4\text{OH aq}$ $\text{NH}_3\text{-Gas -NH}_4\text{NO}_3 \text{ aq}$ $\text{NH}_3\text{-Gas -}[\text{NH}_4]_2\text{SO}_4 \text{ aq}$ HCN-Gas-NaCN aq $\text{SO}_2\text{-Gas -NaHSO}_3 \text{ aq}$ Li-Amalgam-LiCl, gel. in Äthylalkohol	$^{16}\text{O}, ^{18}\text{O}$ $^{14}\text{N}, ^{15}\text{N}$ $^{14}\text{N}, ^{15}\text{N}$ $^{14}\text{N}, ^{15}\text{N}$ $^{12}\text{C}, ^{13}\text{C}$ $^{32}\text{S}, ^{34}\text{S}$ $^6\text{Li}, ^7\text{Li}$	- 61 ¹⁾ - 52 ²⁾ - 199 ³⁾ - 181 ²⁾ + 94 ⁴⁾ - 147 ⁵⁾ < - 97 ⁶⁾

3. Das Gegenstromverfahren.

Nur im Falle der Ionenwanderung im elektrischen Feld ist das angewandte Potential praktisch nicht beschränkt. Bei den anderen Verfahren stellen die aus Tabelle 3 zu berechnenden Entmischungen bereits die Grenze des bei eindimensionalen Anordnungen Erreichbaren dar.

Die Beschränkung der Entmischung durch das unzureichende Potential läßt sich aber durch das Gegenstromprinzip umgehen. Dabei wird der Transport, der beim eindimensionalen Verfahren in Richtung der angewandten Kraft erfolgt, durch einen irgendwie erzwungenen Konvektionsstrom um 90° gegen die Krafttrichtung verdreht, wie es die Fig. 4 zeigt.

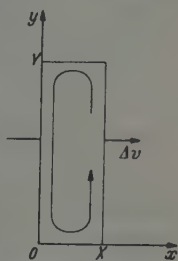


Fig. 4. Einfachste Gegenstromanordnung.

¹⁾ K. Wahl u. H. Urey, J. Chem. Phys. 3, 411, 1935. — ²⁾ H. Urey, J. Huffmann, H. Thode u. M. Fox, ebenda 5, 856, 1937. — ³⁾ H. Thode u. H. Urey, ebenda 7, 34, 1939. — ⁴⁾ C. Hutchison, D. Steward u. H. Urey, ebenda 8, 532, 1940. — ⁵⁾ H. Thode, J. Gorham u. H. Urey, ebenda 6, 296, 1938. — ⁶⁾ G. Lewis u. R. Mac Donald, J. Am. Chem. Soc. 58, 2519, 1936.

Die Phänomenologie dieser Anordnung ist für den Fall der Thermo-diffusion von Waldmann¹⁾, Debye²⁾, Furry, Jones und Onsager⁴⁾, Bardeen⁵⁾ sowie de Groot⁶⁾ theoretisch behandelt worden, und die dabei erhaltenen Resultate können in allgemeingültiger Form geschrieben werden, wenn man Δv einführt durch die Beziehung

$$-\alpha \frac{D}{T} \frac{dT}{dx} = -D' \frac{dT}{dx} = \Delta v. \quad (39)$$

Den zitierten Arbeiten kann man folgendes entnehmen:

1. Zu Beginn der Anreicherung ist bei optimaler Konvektionsgeschwindigkeit der Trennfaktor $\bar{q}(0)$ in der Höhe $y=0$ gegeben durch

$$\bar{q}(0) - 1 \approx -\frac{2\Delta v}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{t}{D}} *). \quad (40)$$

Dabei ist $\bar{q}(y) = \frac{\bar{n}_2(y) n_{10}}{n_1(y) n_{20}} =$ mittlerer Trennfaktor in der Höhe y , $\bar{n}_i(y) =$ mittlere Dichte der Komponente i in der Höhe y .

2. Im stationären Gleichgewicht gilt bei optimaler Konvektionsgeschwindigkeit:

$$\frac{d \ln \bar{q}}{dy} \approx \frac{\Delta v}{2D} **). \quad (41)$$

3. Die optimale Konvektionsgeschwindigkeit ist vor Erreichung des Gleichgewichts $> 3 \frac{D}{X}$ und im Gleichgewicht ungefähr gleich $3 \frac{D}{X}$. Dabei ist mit Konvektionsgeschwindigkeit die mittlere Aufwärtsgeschwindigkeit im Gebiet $\frac{1}{2} X < x < X$ gemeint.

Vergleicht man diese Ergebnisse mit denjenigen, die für die Sedimentation im eindimensionalen Fall gefunden wurden [Gln. (15) und (6)], so erkennt man, daß die Anreicherung in der y -Richtung bei optimaler, also während der Anreicherung langsam auf den Wert $3 \frac{D}{X}$ absinkender Konvektionsgeschwindigkeit so erfolgt, als würde eine eindimensionale Sedimentation in der y -Richtung vorliegen, bei der die Entmischungsgeschwindigkeit in der y -Richtung während der fortschreitenden Entmischung langsam von dem anfänglichen Betrag

¹⁾ L. Waldmann, ZS. f. Phys. 114, 53, 1939. — ²⁾ P. Debye, Ann. d. Phys. 36, 284, 1939. — ³⁾ H. Furry, R. Clark Jones u. L. Onsager, Phys. Rev. 55, 1083, 1939. — ⁴⁾ J. Bardeen, ebenda 57, 35, 1940. — ⁵⁾ R. de Groot, Physica 9, 801, 1942. — ⁶⁾ Die Formel enthält bei Debye noch einen Faktor, der wenig kleiner als 1 ist. — ^{**) In dieser Formel steht in Strenge nicht $\frac{1}{2}$, sondern je nach der Gestalt des Profils der Konvektionsgeschwindigkeit ein Faktor zwischen 0,41 und 0,46.}

$\Delta v = \alpha \frac{D}{kT} K$ auf die Hälfte dieses Wertes zurückgeht. Die Entmischungsgeschwindigkeit ist auf der ganzen Länge Y des Trennschachtes vorhanden, so daß bei genügend großem Y nach genügend langer Zeit jede Anreicherung erreicht werden kann, auch wenn das in der x -Richtung wirkende Entmischungspotential klein ist. Dabei wäre es im Interesse großer Entmischungsgeschwindigkeit bei beschränktem Potential günstig, die Schachtbreite X möglichst klein zu machen, damit die angewandte Kraft K und damit Δv groß wird. Mit der von Clusius eingeführten Thermosiffonwirkung allein kann man allerdings eine genügend große Konvektionsgeschwindigkeit bei beliebig kleiner Schachtbreite nicht erzeugen, sondern man müßte noch ein stärkeres regulierbares Mittel zur Herstellung der Konvektion anwenden¹⁾.

In manchen Fällen zwingen experimentelle Gründe zu einer komplizierteren Gegenstromanordnung, als in Fig. 4 gezeigt ist. So kann z. B. die Gefahr einer unkontrollierbaren Konvektionsströmung eine Unterteilung des Entmischungsraumes in kleine Kammern notwendig machen. Oder die Unmöglichkeit, eine einfache semipermeable Wand nach dem Schema der Fig. 4 für eine Anreicherung im Dichtegradienten zu schaffen, zwingt zur Erfindung eines verwickelteren Wegesystems, bei dem die immer wieder vorzunehmende Abtrennung der strömenden Komponente 3 von den zu entmischenden Komponenten 1 und 2 an einem anderen Ort vor sich geht als die Entmischung der Komponenten 1 und 2 selber²⁾.

Alle diese Modifikationen der Gegenstromanordnung führen aber niemals zu einer besseren, sondern höchstens zur gleichen Trennwirkung wie diejenige, welche man unter Zugrundelegung der einfachen Anordnung nach Fig. 4 berechnet.

¹⁾ H. Martin u. W. Kuhn, ZS. f. phys. Chem. (A) 189, 219, 1941. —
²⁾ G. Hertz, ZS. f. Phys. 91, 810, 1934.

Der Diffusionsthermoeffekt. II.

Von L. Waldmann in Berlin-Dahlem.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 27. März 1944.)

Die klassische kinetische Theorie des Diffusionsthermoeffektes läßt sich, analog wie in der ersten Arbeit, auch bei Gasgemischen aus mehreren, einatomigen Komponenten exakt durchführen. Der Wärmestrom enthält Glieder, die den Konzentrationsgradienten proportional sind; die Proportionalitätsfaktoren hängen einfach mit den Thermodiffusionskoeffizienten zusammen. — Den Effekt in einem binären Gasgemisch kann man sich anschaulich klarmachen. Gleichfalls mittels elementarer, kinetischer Vorstellungen findet man für den Diffusionswärmestrom in Flüssigkeiten die schon früher für binäre Gasgemische hergeleitete Beziehung, welche besagt, daß mit jedem diffundierenden Teilchen die Energie αkT befördert wird (α Thermodiffusionsfaktor, k Boltzmann-Konstante, T Temperatur). Der experimentelle Nachweis des Effekts in Flüssigkeiten wird wegen seiner Kleinheit nicht einfach sein. — Der Diffusionsthermoeffekt kann zur Messung von Thermodiffusionsfaktoren und von Diffusionskoeffizienten in Gasen benutzt werden. Im Hinblick darauf werden das Temperaturzeitintegral

$$\Phi = \int_0^{\infty} (T - T_0) dt$$
 und der asymptotische Temperaturverlauf in zylindrischen

Diffusionskammern berechnet und diskutiert. Damit ist die mathematische Grundlage für das Meßverfahren gegeben.

Einleitung.

In der ersten Arbeit über das gleiche Thema¹⁾ haben wir uns auf das Grundsätzliche beschränkt und demgemäß die kinetische Theorie lediglich auf binäre Gasgemische angewandt, sowie im phänomenologischen Teil nur einen nicht zu verwirklichenden Idealfall behandelt. Im Teil A dieser Arbeit wird zunächst die exakte kinetische Theorie auf Gase aus beliebig vielen, einatomigen Komponenten erweitert. Der nächste Abschnitt soll dem Wunsch nach einem direkten, anschaulichen Verständnis des Diffusionsthermoeffekts entsprechen. Ebenso einfach ist die dann folgende Darstellung des Effekts in Flüssigkeiten. Im Teil B werden im Hinblick auf die meßtechnischen Anwendungen des Effekts — Bestimmung von Thermodiffusionsfaktoren und von Diffusionskoeffizienten in Gasen — das Temperaturzeitintegral sowie der asymptotische Temperaturverlauf für zylindrische Diffusionskammern berechnet und diskutiert. Einige diesbezügliche Ergebnisse sind schon früher mitgeteilt worden²⁾.

¹⁾ L. Waldmann, ZS. f. Phys. 121, 501, 1943; als I zitiert. — ²⁾ L. Waldmann, Naturwiss. 31, 204, 1943.

A. Zur kinetischen Theorie.

1. Diffusion und Wärmeleitung in Gasgemischen mit beliebig vielen, einatomigen Komponenten.

Das Gemisch bestehe aus mehreren Sorten von Atomen mit kugelsymmetrischen Kraftfeldern. Die Atommasse der i -ten Sorte sei mit m_i , ihre Verteilungsfunktion mit f_i und die Teilchenzahl in der Volumeneinheit mit

$$n_i = \int f_i d\omega \quad (1.1)$$

bezeichnet (vgl. I, Abschn. 1). Die Gesamtteilchenzahl in der Volumeneinheit nennen wir

$$N = \sum_i n_i, \quad (1.2)$$

den Molenbruch der i -ten Komponente

$$\gamma_i = \frac{n_i}{N}; \quad \sum_i \gamma_i = 1. \quad (1.3)$$

Für f_i machen wir, bis auf eine geringe Änderung entsprechend (1.10) aus I, den Ansatz¹⁾

$$f_i = g_i \left(1 + \sum_k r_{ik} \frac{\partial \gamma_k}{\gamma_k \partial x} + s_i \frac{\partial T}{T \partial x} \right), \quad (1.4)$$

wobei

$$g_i = n_i \left(\frac{m_i}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}; \quad \epsilon_i = \frac{m_i}{2} (c_x^2 + c_y^2 + c_z^2). \quad (1.5)$$

Nun schreiben wir uns die Ausdrücke für den Diffusions- und Energiestrom auf. Die mittlere Teilchengeschwindigkeit beträgt

$$u_T = \frac{1}{N} \sum_i \int c_x f_i d\omega. \quad (1.6)$$

Also ist der Diffusionsstrom der Komponente „ i “, das ist deren Teilchenstrom in dem mit der Geschwindigkeit u_T bewegten Bezugssystem,

$$j_i = \int c_x f_i d\omega - n_i u_T = \int c_x (f_i - \gamma_i \sum_l f_l) d\omega.$$

Wir gehen in diese Gleichung mit dem Ansatz (1.4) ein und erhalten so die Zerlegung des Diffusionsstromes in zwei Anteile, die dem Konzentrations- bzw. dem Temperaturgefälle proportional sind:

$$j_i = -N \left(\sum_k D_{ik} \frac{\partial \gamma_k}{\partial x} + D_{T,i} \frac{\partial T}{T \partial x} \right). \quad (1.7)$$

¹⁾ Eine Verwechslung des Index k mit der Boltzmann-Konstanten ist nicht zu befürchten.

Dabei sind zur Abkürzung die Diffusionskoeffizienten

$$D_{ik} = -\frac{1}{N\gamma_k} \int c_x (g_i r_{ik} - \gamma_i \sum_l g_l r_{lk}) d\omega \quad (1.8)$$

und die Thermodiffusionskoeffizienten

$$D_{T,i} = -\frac{1}{N} \int c_x (g_i s_i - \gamma_i \sum_l g_l s_l) d\omega \quad (1.9)$$

eingeführt. Entsprechend zerfällt auch der Energiestrom in zwei Anteile

$$q = \sum_k \int c_x \varepsilon_k f_k d\omega = -\lambda^* \frac{\partial T}{\partial x} - \sum_i \lambda_{D,i} \frac{\partial \gamma_i}{\gamma_i \partial x}. \quad (1.10)$$

Dabei haben wir in (1.4) die Indizes i und k vertauscht und zur Abkürzung den (provisorischen) Wärmeleitkoeffizienten

$$\lambda^* = -\frac{1}{T} \int c_x \sum_k \varepsilon_k g_k s_k d\omega \quad (1.11)$$

und die Diffusionsthermokoeffizienten

$$\lambda_{D,i} = -\int c_x \sum_k \varepsilon_k g_k r_{ki} d\omega \quad (1.12)$$

eingeführt.

Den Zusammenhang zwischen den Koeffizienten D_T und λ_D finden wir analog wie in I durch Einsetzen der Entwicklung (1.4) in die Boltzmannschen Fundamentalgleichungen. Diese lauten

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} + c \text{ grad } f_i = \sum_l B(f_i, f_l), \quad (1.13)$$

wobei

$$B(f_i, f_l) = \iint (f_{i,v} f'_{l,v} - f_i f'_l) d\omega' d\sigma \quad (1.14)$$

(vgl. I, Abschn. 1). Es sei auf einen Umstand hingewiesen, der in I nicht deutlich hervorgehoben wurde. Wir haben jetzt unter dem Integral von (1.14) statt dem früheren n (nach) den Index v (vor) geschrieben. Dieser soll die Konfiguration (c_v, c'_v) bezeichnen, welche durch Zusammenstoß in (c, c') übergeht, während (c_n, c'_n) die Konfiguration war, welche aus (c, c') durch Zusammenstoß entsteht. Es ist also in dieser Symbolik

$$(c_v, c'_v)_n \equiv (c, c') \equiv (c_n, c'_n)_v. \quad (1.15)$$

Die Darstellung (1.14) ist die primäre Form der Boltzmann-Gleichung. Bei kugelsymmetrischem Kraftfeld ist nun aber

$$(c_v, c'_v) \equiv (c_n, c'_n). \quad (1.16)$$

Deshalb wird die Boltzmann-Gleichung gewöhnlich in der Form (1.6) aus I geschrieben. Die obige Schreibweise (1.14) soll andeuten, daß im allgemeinen Fall, bei mehratomigen Molekülen, die Relation (1.16) nicht gilt.

Geht man nun mit (1.4) in (1.13) ein, wobei wir $\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial f}{\partial y} = \frac{\partial f}{\partial z} = 0$ annehmen und die Indizes i und k vertauschen, und entwickelt $\frac{\partial g_k}{\partial x}$ wie in (2.6) aus I, so bekommt man an Stelle von (2.7) und (2.8) aus I in analoger Weise die Gleichungen

$$c_x g_k \delta_{ik} = \sum_l [B(g_k r_{ki}, g_l) + B(g_k, g_l r_{li})], \quad (1.17)$$

$$c_x \left(\frac{e_k}{kT} - \frac{5}{2} \right) g_k = \sum_l [B(g_k s_k, g_l) + B(g_k, g_l s_l)]. \quad (1.18)$$

δ_{ik} bedeutet die Einheitsmatrix. Wir setzen wieder zur Abkürzung

$$\begin{aligned} \int s B(g_k r, g_l) d\omega &= J(s, g_k r, g_l), \\ \int s B(g_k, g_l r) d\omega &= J(s, g_k, g_l r). \end{aligned} \quad (1.19)$$

Nach (4.7) und (4.9) aus I gelten die Identitäten¹⁾

$$\begin{aligned} J(s, g_k r, g_l) &\equiv J(r, g_k s, g_l), \\ J(s, g_k, g_l r) &\equiv J(r, g_l, g_k s). \end{aligned} \quad (1.20)$$

Deren Anwendung auf (1.17) und (1.18) ergibt die Beziehung

$$\int c_x g_l s_l d\omega = \sum_k \int c_x g_k \delta_{ik} s_k d\omega = \sum_k \int c_x \left(\frac{e_k}{kT} - \frac{5}{2} \right) g_k r_{ki} d\omega. \quad (1.21)$$

Diese besagt, in (1.12) eingesetzt unter Benutzung von (1.9), daß

$$\lambda_{D,i} = kT \left(N D_{T,i} - \gamma_i \sum_l \int c_x g_l s_l d\omega - \frac{5}{2} \sum_k \int c_x g_k r_{ki} d\omega \right). \quad (1.22)$$

Trägt man diese Gleichung in (1.10) ein, so kommt

$$\begin{aligned} q &= -\lambda^* \frac{\partial T}{\partial x} - N kT \sum_i D_{T,i} \frac{\partial \gamma_i}{\gamma_i \partial x} + \\ &\quad + \frac{5}{2} kT \sum_i \left(\frac{\partial \gamma_i}{\gamma_i \partial x} \cdot \sum_k \int c_x g_k r_{ki} d\omega \right). \end{aligned} \quad (1.23)$$

¹⁾ In jenen beiden Gleichungen wird wesentlich von der obigen Voraussetzung (1.16) Gebrauch gemacht, was damals infolge Benutzung der von vornherein auf kugelsymmetrische Atome zugeschnittenen Boltzmann-Gleichung (1.6) aus I nicht deutlich zum Ausdruck kam. Mit diesem Umstand hängt in der klassischen Theorie die Schwierigkeit der Übertragung der Methode auf mehratomige Gase zusammen; die nähere Diskussion muß einer quantentheoretischen Behandlung vorbehalten bleiben.

Der zweite Term auf der rechten Seite von (1. 22) fiel bei der Summation weg, da $\sum_i \frac{\partial \gamma_i}{\partial x} = 0$. Um noch dem letzten Glied in (1. 23) eine einfache Gestalt zu geben, bemerken wir, daß nach (1. 6) und (1. 4)

$$Nu_T = \sum_i \left(\frac{\partial \gamma_i}{\gamma_i \partial x} \sum_k \int c_x g_k r_{ki} d\omega \right) + \frac{\partial T}{T \partial x} \sum_k \int c_x g_k s_k d\omega. \quad (1. 24)$$

Einsetzen von (1. 24) in (1. 23) ergibt für den Energiestrom die Darstellung

$$q = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} - p \sum_i D_{T,i} \frac{\partial \gamma_i}{\gamma_i \partial x} + \frac{5}{2} p u_T. \quad (1. 25)$$

Dabei haben wir den Druck $p = NkT$ und den Wärmeleitkoeffizienten

$$\lambda = -\frac{1}{T} \int c_x \sum_k \left(\varepsilon_k - \frac{5}{2} kT \right) g_k s_k d\omega \quad (1. 26)$$

eingeführt. Es sei noch bemerkt, daß wir, obgleich in (1. 4) und (1. 5) das Gas in nullter Näherung als ruhend angenommen wurde, nun nachträglich unter u_T eine beliebige mittlere Teilchengeschwindigkeit verstehen können. Dann haben wir zwar die Arbeit der Reibungsdrucke und den Transport an kinetischer Energie nicht berücksichtigt; dies ist jedoch bei nicht zu großer Strömungsgeschwindigkeit sehr wohl erlaubt. Wie man sich leicht überzeugt, bekommt man für das binäre Gemisch, wenn

$$D_{T,1} = -D_{T,2} = D \propto \gamma_1 \gamma_2$$

gesetzt wird, aus (1. 25) wieder den früheren Ausdruck (5. 4) in I für den Energiestrom.

Nebenher sei erwähnt, daß mit (1. 22) noch nicht sämtliche allgemeinen Beziehungen zwischen den Koeffizienten in (1. 7) und (1. 10) aufgezählt sind. Aus (1. 8) und (1. 9) ist sofort zu sehen, daß

$$\sum_i D_{ik} = \sum_i D_{T,i} = 0. \quad (1. 27)$$

Ferner entnehmen wir aus (1. 17), unter Benutzung der Abkürzungen (1. 19),

$$\begin{aligned} \int c_x g_i r_{ik} d\omega &= \sum_j \int c_x g_j \delta_{ij} r_{jk} d\omega \\ &= \sum_{j,l} [J(r_{jk}, g_j r_{ji}, g_l) + J(r_{jk}, g_j, g_l r_{li})]. \end{aligned}$$

Vertauschung von i und k , sowie im zweiten Term der eckigen Klammer auch von j und l gibt:

$$\int c_x g_k r_{ki} d\omega = \sum_{j,l} [J(r_{ji}, g_j r_{jk}, g_l) + J(r_{ji}, g_l, g_j r_{lk})].$$

Nach (1.20) ist also

$$\int c_x g_i r_{ik} d\omega = \int c_x g_k r_{ki} d\omega. \quad (1.28)$$

Mit der Abkürzung

$$-\frac{1}{N} \int c_x g_i r_{ik} d\omega = R_{ik} \quad (1.29)$$

erhalten wir für die Diffusionskoeffizienten (1.8) die Darstellung

$$D_{ik} = \frac{1}{\gamma_k} (R_{ik} - \gamma_i \sum_l R_{il}), \quad (1.30)$$

wo die Matrix der R symmetrisch ist:

$$R_{ik} = R_{ki}. \quad (1.31)$$

Die gleiche Darstellung erhielt Meixner mittels der erweiterten thermodynamischen Methode¹⁾.

Wir schreiben uns schließlich die Erhaltungsgleichungen für Teilchenzahlen und Energie auf. Es ist

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} (j_i + n_i u_T) = 0 \quad (1.32)$$

und

$$\frac{\partial N}{\partial t} + \frac{\partial N u_T}{\partial x} = 0. \quad (1.33)$$

Mit $n_i = \gamma_i N$ ergibt sich aus (1.32) unter Benutzung von (1.33)

$$\frac{\partial \gamma_i}{\partial t} + \frac{1}{N} \frac{\partial j_i}{\partial x} + u_T \frac{\partial \gamma_i}{\partial x} = 0,$$

Darin setzen wir j_i gemäß (1.7) ein:

$$\frac{\partial \gamma_i}{\partial t} - \frac{1}{N} \frac{\partial}{\partial x} \left[N \left(\sum_k D_{ik} \frac{\partial \gamma_k}{\partial x} + D_{T,i} \frac{\partial T}{T \partial x} \right) \right] + u_T \frac{\partial \gamma_i}{\partial x} = 0 \quad (1.34)$$

oder, mit Benutzung von $\frac{\partial p}{\partial x} = 0$,

$$\begin{aligned} \frac{\partial \gamma_i}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} \left(\sum_k D_{ik} \frac{\partial \gamma_k}{\partial x} + D_{T,i} \frac{\partial T}{T \partial x} \right) + \\ + \left(\sum_k D_{ik} \frac{\partial \gamma_k}{\partial x} + D_{T,i} \frac{\partial T}{T \partial x} \right) \frac{\partial T}{T \partial x} + u_T \frac{\partial \gamma_i}{\partial x} = 0. \end{aligned} \quad (1.35)$$

Für die Energie Q pro Volumeneinheit gilt

$$\frac{\partial Q}{\partial t} + \frac{\partial q}{\partial x} = 0.$$

Mit $Q \approx \frac{3}{2} N k T = \frac{3}{2} p$, $\frac{\partial p}{\partial x} = 0$ und nach (1.25) bekommen wir

$$\frac{3}{2} \frac{\partial p}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} + p \sum_i D_{T,i} \frac{\partial \gamma_i}{\gamma_i \partial x} \right) + \frac{5}{2} p \frac{\partial u_T}{\partial x} = 0. \quad (1.36)$$

¹⁾ J. Meixner, Ann. Phys. 43, 244, 1943; Gl. (7.13) und (2.20).

Wir formen diese Gleichung noch um. Aus (1.33) ist, wieder unter Benutzung von $\frac{\partial p}{\partial x} = 0$, zu entnehmen

$$\frac{\partial u_T}{\partial x} = -\frac{\partial Nt}{N \partial} - \frac{u_T}{N} \frac{\partial N}{\partial x} = \frac{\partial T}{T \partial t} - \frac{\partial p}{p \partial t} + \frac{u_T}{T} \frac{\partial T}{\partial x}.$$

Dies setzen wir in (1.36) ein und erhalten

$$\begin{aligned} \frac{5}{2} k N \frac{\partial T}{\partial t} - \frac{\partial p}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} + p \sum_i D_{T,i} \frac{\partial \gamma_i}{\partial x} \right) + \\ + \frac{5}{2} k N u_T \frac{\partial T}{\partial x} = 0. \end{aligned} \quad (1.37)$$

Indem wir zu drei Dimensionen übergehen, indem wir ferner statt $\frac{5}{2} k N$, ohne Beweis auf beliebige, mehratomige Gemische verallgemeinern¹⁾, c_p/v schreiben, Molwärme des Gemisches bei konstantem Druck durch Molvolumen, und indem wir endlich grad γ und grad T als hinreichend klein annehmen, erhalten wir aus (1.35) und (1.37) die Beziehungen

$$\frac{\partial \gamma_i}{\partial t} = \operatorname{div} \left(\sum_k D_{ik} \operatorname{grad} \gamma_k + D_{T,i} \frac{1}{T} \operatorname{grad} T \right) - \vec{u}_T \operatorname{grad} \gamma_i, \quad (1.38)$$

$$\begin{aligned} \frac{c_p}{v} \frac{\partial T}{\partial t} - \frac{\partial p}{\partial t} = \operatorname{div} \left(\lambda \operatorname{grad} T + p \sum_i D_{T,i} \frac{1}{\gamma_i} \operatorname{grad} \gamma_i \right) - \\ - \frac{c_p}{p} \vec{u}_T \operatorname{grad} T. \end{aligned} \quad (1.39)$$

Damit haben wir im allgemeinsten Fall die vollständige Diffusions- und leitungsgleichung. Beim Diffusionsthermoeffekt in einem Gasgemisch zwischen festen Wänden können die Glieder mit der mittleren Teilchengeschwindigkeit \vec{u}_T vernachlässigt werden. Die Gleichungen stellen dann die Verallgemeinerung von (6.3) und (6.2) aus I für beliebig viele Komponenten dar. Darüber hinaus gestatten es aber (1.38) und (1.39) auch die Diffusion zweier Gasströme ineinander zu behandeln.

2. Elementare Betrachtung zur Diffusionswärme in Gasen.

Die elementare Theorie begegnet bei der Diffusionswärme der gleichen Schwierigkeit wie bei der Thermodiffusion, während man Diffusions- und Wärmeleitkoeffizient von Gasgemischen mit bekannter freier Weglänge ohne weiteres größenordnungsmäßig abschätzen kann. Der Grund hierfür ist an den Gl. (3.6) und (3.7) aus I zu sehen,

¹⁾ Den Beweis hat J. Meixner, l. c., nach der thermodynamischen Methode erbracht.

welche zeigen, daß Diffusion und Wärmeleitung eine Summeneigenschaft, Thermodiffusion und Diffusionswärme dagegen eine Differenzeigenschaft beider Atomarten ist; es wird ja in jenen Gleichungen $\varepsilon \approx E$, $g \approx G$, $r \approx R$, $s \approx S$, wenn die beiden Atomarten wenig verschieden sind.

Man kann sich aber das Vorzeichen der Diffusionswärme und die ungefähre Größe des Temperatureffektes im Falle der Diffusion von sehr leichten Molekülen (N pro Volumeneinheit) gegen schwere (n pro Volumeneinheit) durch folgende einfache Betrachtung plausibel machen. Wir denken uns die schweren Moleküle zunächst in der unteren Kammer festgehalten. Durch Hinzudiffundieren von leichten Molekülen steige dort der Druck $p = (n + N) kT$ um den kleinen Betrag

$$dp = kT \cdot dN. \quad (2.1)$$

Um denselben Betrag sinkt der Druck in der oberen Kammer. Die Temperatur möge sich dabei zunächst nicht ändern¹⁾. Die so entstandene Druckdifferenz wird aber sofort ausgeglichen, wobei das Gas in der unteren Kammer expandiert, sich also abkühlt, während das in der oberen Kammer komprimiert, also erwärmt wird. Gleichzeitig gelangen schwere Moleküle aus der unteren Kammer in die obere, wodurch die anfängliche Bevorzugung der leichten Moleküle wieder aufgehoben ist; tatsächlich besteht ja die Diffusion von schweren Molekülen zum Teil in solcher Verdrängung durch die leichten. Nach dem 1. Hauptsatz ist nun bei adiabatischer Kompression (V = Kammervolumen, L = Loschmidt-Zahl)

$$V(n + N) \cdot \frac{c_p}{L} dT - V dp = 0. \quad (2.2)$$

In der unteren Kammer sinkt der Druck um den Betrag dp aus (2.1). Also ist nach (2.2), mit $-dN = dn = (n + N) d\gamma$

$$dT = T \frac{R}{c_p} d\gamma, \quad (2.3)$$

oder integriert,

$$T - T_0 = T \frac{R}{c_p} (\gamma_\infty - \gamma_0). \quad (2.4)$$

Dasselbe Ergebnis erhält man aus I, (6.10), indem man dort $K = 0$ setzt (entsprechend der Voraussetzung, daß Expansion und Kompression ohne Wärmeleitung erfolgen) und $\alpha = 1$ wählt, was nach (12.7)

¹⁾ Diese Annahme ist nicht selbstverständlich und eigentlich nur durch das fast quantitativ richtige Resultat gerechtfertigt (s. u.).

aus I ziemlich richtig ist bei gleichgroßen, starren Atomen von stark verschiedenen Massen.

Wir können die voranstehende Betrachtung, statt für die ganzen Kammern, auch für jedes einzelne Volumenelement, sowie mit Berücksichtigung der Wärmeleitung anstellen. Dann erhalten wir statt (2. 3) die vollständige Gl. (6. 10) aus I, aber natürlich mit $\alpha = 1$.

3. Der Diffusionsthermoeffekt in Flüssigkeiten.

Der Nachweisbarkeit der Diffusionswärme bei Flüssigkeiten stehen von vornherein zwei Schwierigkeiten im Wege; erstens wird es infolge der kleinen Diffusionsgeschwindigkeit bei nicht sehr dünnen Schichten lange dauern, bis sich das Temperaturfeld ausbildet, und zweitens wird sich der Diffusionswärme im allgemeinen die eigentliche Mischungswärme der beiden Flüssigkeiten überlagern. Wir wollen, unbekümmert um diese Schwierigkeiten beim Nachweis, die Größenordnung des Effektes abschätzen.

Eine einfache kinetische Theorie der Thermodiffusion in Flüssigkeiten haben Wirtz¹⁾ und Hiby²⁾ gegeben. Die Diffusion wird von Wirtz als reiner Platzwechselvorgang zwischen benachbarten Atomen idealisiert. Es sei Q_1^* die Energie, die man einem normal angeregten Atom der Sorte „1“ zuführen muß, um es aus seiner Potentialmulde „frei“ zu machen, d. h. in einen solchen Zustand zu versetzen, daß es in einen anderen freien Gitterplatz springen kann. Q_2^* sei die entsprechende Energie bei einem Atom der Sorte „2“. Nach Wirtz ist dann der Diffusionsstrom der Teilchen „1“ gegeben durch

$$j_1 = -(n_1 + n_2)D \left(\frac{\partial \gamma_1}{\partial x} + \alpha \gamma_1 \gamma_2 \frac{\partial T}{T \partial x} \right),$$

wo $n_{1,2}$ wieder die Anzahlen der Atome in der Volumeneinheit, $\gamma_{1,2}$ die Molenbrüche, D den gewöhnlichen Diffusionskoeffizienten bedeuten und der Thermodiffusionsfaktor sich so darstellen läßt:

$$\alpha = \frac{Q_1^* - Q_2^*}{kT}. \quad (3.1)$$

Wir betrachten nun die bei der Diffusion übertragene Energie und legen dabei dasselbe Modell zugrunde. Jedes der j_1 , pro Zeit- und Flächeneinheit in der positiven x -Richtung diffundierenden „freien“ Atome „1“ besitzt eine um Q_1^* höhere Energie, als der mittleren Anregung

¹⁾ K. Wirtz, Ann. Phys. 36, 295, 1939. — ²⁾ K. Wirtz u. J. W. Hiby, Phys. ZS. 44, 369, 1943.

bei der betreffenden Temperatur entspricht; jedes der ebenso vielen, gleichzeitig in der negativen x -Richtung diffundierenden Atome „2“ transportiert den Betrag Q_2^* an zusätzlicher Energie¹⁾. Daraus resultiert ein Diffusionswärmestrom der Größe

$$q_{\text{Diffus.}} = j_1 Q_1 - j_1 Q_2, \quad (3.2)$$

d. h. nach (3. 1)

$$q_{\text{Diffus.}} = j_1 \cdot \alpha kT. \quad (3.3)$$

Das ist wieder der zweite Term in der früher für Gase hergeleiteten Gl. (5. 4) aus I, wenn man dort $p = N kT$ und $j = -ND \partial \gamma / \partial x$ einsetzt.

Allgemein besteht demnach der Diffusionsthermoeffekt darin, daß mit jedem diffundierenden Teilchen der Energiebetrag αkT befördert wird. Wenn in manchen Fällen α von der Größenordnung 1 ist (z. B. beim Gaspaar H_2/N_2 , s. I, Abschn. 12, oder beim Flüssigkeitsgemisch Hexan/Oktan, s. u.), so bedeutet das, daß bei der Diffusion die eine Sorte von Molekülen sich so verhält, als hätte sie ungefähr einen Freiheitsgrad mehr (entsprechend der Energie $\frac{1}{2} kT$), während die andere Sorte scheinbar einen Freiheitsgrad weniger besitzt. Von Äquipartition kann nicht mehr die Rede sein. — Eine exakte Theorie der Diffusionswärme in Flüssigkeiten, die ebenfalls auf Gl. (3. 3) führt, hat Meixner¹⁾ gegeben.

Nach dieser Betrachtung können wir nun ohne weiteres die Temperaturleitgleichung (6. 10) aus I übernehmen:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = K \Delta T + \delta T \frac{\partial \gamma}{\partial t}, \quad (3.4)$$

wo

$$K = \frac{\lambda \nu}{c} \quad (3.5)$$

den Temperaturleitkoeffizienten des Flüssigkeitsgemisches bedeutet und zur Abkürzung

$$\alpha T_0 \frac{R}{c} = \delta T \quad (3.6)$$

gesetzt ist. Zwischen den Molwärmern c_p und c_v ist nicht mehr zu unterscheiden.

Die Diskussion der Gl. (6. 9) und (6. 10) aus I haben wir uns seinerzeit durch die bei Gasen meist erfüllte Annahme $K \approx D$ er-

¹⁾ $Q_{1,2}^*$ sind die Eastman-Wagnerschen Überführungswärmen bei konstantem Druck. Vgl. E. D. Eastman, Journ. Am. Chem. Soc. 48, 1482, 1926; C. Wagner, Ann. Phys. 3, 629, 1929. — ²⁾ J. Meixner, l. c.

leichtert. In Flüssigkeiten findet dagegen die Wärmeausbreitung viel rascher statt als die Diffusion; hier ist $K \gg D$. Auch dieser Fall läßt sich einfach übersehen. Wir gehen dazu auf Gl. (8.10) aus I zurück, welche besagt, daß bei adiabatischen Wänden exakt gilt:

$$T = T_0 - \delta T \frac{D}{K-D} \left[\gamma(t, x) - \gamma\left(t \frac{K}{D}, x\right) \right]. \quad (3.7)$$

Der größte Absolutwert, den der Klammerausdruck überhaupt annehmen kann, ist $|\gamma_0 - \gamma_\infty|$. Dieser Extremwert wird aber auch tatsächlich erreicht. Man braucht nur eine Zeit t_{\max} so zu wählen, daß $\gamma(t_{\max}, x) \approx \gamma_0$, $\gamma\left(t_{\max} \cdot \frac{K}{D}, x\right) \approx \gamma_\infty$, was, falls $K \gg D$, stets möglich ist. Demnach ist nach (3.7) und (3.6)

$$(T - T_0)_{\text{extrem}} = \alpha T_0 \frac{R}{D} \cdot \frac{D}{K} (\gamma_\infty - \gamma_0), \quad [K \gg D]. \quad (3.8)$$

Diese Temperaturdifferenz ist rund um den Faktor $2^3 D/K$ kleiner als die entsprechende für Gase, welche durch (12.1) aus I gegeben ist.

Der numerischen Rechnung legen wir ein Hexan-Oktan-Gemisch zugrunde. Dessen Mischungswärme ist klein, sein Thermodiffusionsfaktor aber ziemlich groß: $\alpha \approx 0,62$). Die Molwärme ist $c = 25 R$, der Temperaturleitkoeffizient beträgt $K = 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{sec}$, für den Diffusionskoeffizienten nehmen wir, auf Grund des Vergleichs mit bekannten Diffusionskoeffizienten organischer Flüssigkeiten, größenordnungsmäßig $D \approx 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ an. Mit $\gamma_\infty - \gamma_0 = 0,5$ hat man nach (3.8) $(T - T_0)_{\text{extrem}} \approx 0,03^\circ$.

Bei Flüssigkeiten wird also der experimentelle Nachweis des Diffusionsthermoeffektes nicht einfach sein.

B. Zur phänomenologischen Theorie.

Wir beschränken uns im folgenden wieder auf binäre Gasgemische.

4. Das Temperaturzeitintegral bei zylindrischen Diffusionskammern.

In I. Abschn. 10, wurde darauf hingewiesen, daß die Berechnung des Temperaturfeldes bei isothermer Randbedingung auch im geometrisch einfachsten Fall kompliziert ist. Dagegen läßt sich das Temperaturzeitintegral sowohl bei isothermen wie bei adiabatischen Wänden selbst für zylindrische Diffusionskammern verhältnismäßig einfach exakt berechnen. Im Hinblick auf die Anwendung des Effektes zur

¹⁾ Nach K. Wirtz und J. W. Hiby, l. c., beträgt der Soret-Koeffizient von n-Oktan/n-Hexan bei Zimmertemperatur $s = \alpha/T = 2 \cdot 10^{-1} \text{ Grad}^{-1}$.

Bestimmung von Thermodiffusionsfaktoren wollen wir diese Berechnung durchführen unter der Annahme isothermer Zylinderwände.

Es seien l die Höhe einer jeden Diffusionskammer und R ihr Radius. Bei $z = l/2$ befinde sich die Deckplatte; bei $z = -l/2$ die Grenzfläche gegen die andere Diffusionskammer (Mittlebene; Fig. 1). Nach (11.3) aus I gilt für das Temperaturzeitintegral

$$\Phi = \int_0^\infty (T - T_0) dt \quad \text{die Gleichung}$$

$$\Delta \Phi = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \Phi}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} = A, \quad (4.1)$$

wo

$$A = \frac{\delta T \cdot \delta \gamma}{K} = \alpha \frac{T_0}{K} \cdot \frac{\Re}{c_p} (\gamma_0 - \gamma_\infty).$$

Dabei haben wir δT und $\delta \gamma$ gemäß ihren

Definitionen (6.8) und (8.2) aus I ausführlich geschrieben. Die Gas-konstante bezeichnen wir von jetzt an mit \Re . Wegen $Kc_p = \lambda v$ und $\Re T_0 = pv$ ist auch

$$A = \alpha \frac{p}{\lambda} (\gamma_0 - \gamma_\infty). \quad (4.2)$$

In A , und damit in Φ , kommen nach (4.2) D und c_p nicht vor. Der anschauliche Grund hierfür ist, daß bei kleinem D oder großem c_p zwar nur kleine Temperaturdifferenzen auftreten, diese aber entsprechend länger anhalten. — Die Randbedingungen lauten, da $T = T_0$ an der Oberfläche und in der Mittlebene zwischen beiden Kammern die Temperatur aus Symmetriegründen ebenfalls konstant ist, folgendermaßen:

$$z = \pm \frac{l}{2}: \Phi = 0, \quad (4.3)$$

$$r = 0: \frac{\partial \Phi}{\partial r} = 0; \quad r = R: \Phi = 0. \quad (4.4)$$

Die Lösung dieser Randwertaufgabe läßt sich durch Reihen darstellen¹⁾. Je nachdem, ob es sich um einen flachen oder hohen Zylinder handelt, gehen wir verschieden vor.

¹⁾ Eine verwandte Aufgabe wird in Frank-v. Mises, Differentialgleichungen der Physik II, S. 279, Braunschweig 1935, behandelt. — Es sei betont, daß die Randbedingung (4.3) und damit das Temperaturzeitintegral ungeändert bleiben, wenn man in der Mittlebene eine dünne Blende von beliebiger Gestalt, etwa auch ein Drahtnetz, anbringt. Diese Bemerkung ist wichtig für Maßnahmen zur Unterdrückung turbulenter Vermischung der Gase zu Beginn der Diffusion, beim Übereinanderschieben der Kammern.

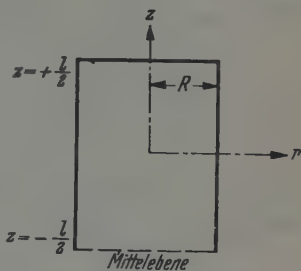


Fig. 1. Achsialschnitt durch die obere Diffusionskammer.

5. *Flacher Zylinder.*

Wir suchen zunächst als Lösung eine Reihe, die rasch konvergiert, falls $R \gg l$. Dazu führen wir die Funktion ein

$$\varphi = \frac{1}{A} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \Phi}{\partial r} \right) \quad (5.1)$$

oder, was nach (4.1) dasselbe bedeutet,

$$\varphi = 1 - \frac{1}{A} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} \quad (5.2)$$

Es ist nach (5.2) und (4.1)

$$\Delta \varphi = -\frac{1}{A} \frac{\partial^2 \Delta \Phi}{\partial z^2} = 0. \quad (5.3)$$

Die Randbedingungen für φ lauten, wie sich aus (4.3) bzw. (4.4) mittels (5.1) bzw. (5.2) ergibt,

$$z = \pm \frac{l}{2}: \varphi = 0, \quad (5.4)$$

$$r = 0: \frac{\partial \varphi}{\partial r} = -\frac{1}{A} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial r} \right) = 0; \quad r = R: \varphi = 1. \quad (5.5)$$

Die allgemeine Lösung von (5.3) setzen wir in Produktform an

$$\varphi = \sum a_\nu p_\nu(r) q_\nu(z). \quad (5.6)$$

Unter Einführung des Separationsparameters $\pm \lambda_\nu^2$ erhält man aus (5.3) die beiden Gleichungen

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dp_\nu}{dr} \right) = \pm \lambda_\nu^2 p_\nu, \quad (5.7)$$

$$\frac{d^2 q_\nu}{dz^2} = \mp \lambda_\nu^2 q_\nu. \quad (5.8)$$

Die Randbedingungen für q_ν lauten nach (5.4) und (5.6)

$$q_\nu = 0 \quad \text{für} \quad z = \pm \frac{l}{2}. \quad (5.9)$$

Die q_ν sind also Eigenfunktionen der Gleichung (5.8) und dementsprechend ist in (5.8) und (5.7) das obere Vorzeichen zu wählen. Man hat dann

$$q_\nu = \cos \lambda_\nu z, \quad (5.10)$$

wobei wegen (5.9)

$$\lambda_\nu = \frac{(2\nu+1)\pi}{l} \quad (\nu = 0, 1, \dots). \quad (5.11)$$

Die Lösung von Gl. (5.7) ist eine Zylinderfunktion¹⁾ nullter Ordnung des Arguments $i \lambda_\nu r$, und zwar kommt wegen der Bedingung (5.5) bei $r = 0$ nur die Bessel-Funktion in Betracht:

$$p_\nu = J_0(i \lambda_\nu r). \quad (5.12)$$

¹⁾ Z. B. Jahnke-Emde, Funktionentafeln, S. 146. Leipzig 1938.

Mit (5.10) und (5.12) hat man nach (5.6)

$$\varphi = \sum a_\nu J_0(i\lambda_\nu r) \cos \lambda_\nu z. \quad (5.13)$$

Die a_ν sind so zu bestimmen, daß die letzte Randbedingung (5.5) für $r = R$ erfüllt ist:

$$\sum a_\nu J_0(i\lambda_\nu R) \cos \lambda_\nu z = 1. \quad (5.14)$$

Da bekanntlich¹⁾

$$\frac{4}{\pi} \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{(-1)^\nu}{2\nu+1} \cos \frac{(2\nu+1)\pi z}{l} = 1 \quad \text{für} \quad -\frac{l}{2} < z < \frac{l}{2}, \quad (5.15)$$

ist

$$a_\nu = \frac{4}{\pi} \frac{(-1)^\nu}{(2\nu+1) J_0(i\lambda_\nu R)}. \quad (5.16)$$

Die Hilfsfunktion φ ist damit bekannt. Für Φ gilt nach (5.2)

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} = A(1 - \varphi). \quad (5.17)$$

Zweimalige Integration dieser Gleichung nach z ergibt unter Benutzung von (5.13)

$$\Phi = A \left[\frac{z^2}{2} + \sum \frac{a_\nu}{\lambda_\nu^2} J_0(i\lambda_\nu r) \cos \lambda_\nu z + z \cdot c_1(r) + c_2(r) \right], \quad (5.18)$$

wo $c_1(r)$, $c_2(r)$ zunächst beliebige Funktionen sind. Nach (4.3) und (5.18) ist aber für $z = \pm \frac{l}{2}$

$$0 = A \left(\frac{l^2}{8} + \frac{l}{2} c_1 + c_2 \right) = A \left(\frac{l^2}{8} - \frac{l}{2} c_1 + c_2 \right).$$

Daher ist $c_1 = 0$, $c_2 = -\frac{l^2}{8}$ und das Schlußergebnis für Φ lautet, unter Benutzung von (5.11) und (5.16), nach (5.18)

$$\Phi = A \left[\frac{z^2}{2} - \frac{l^2}{8} + \frac{4l^2}{\pi^2} \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{(-1)^\nu J_0[i(2\nu+1)\pi r/l] \cos [(2\nu+1)\pi z/l]}{(2\nu+1)^2 J_0[i(2\nu+1)\pi R/l]} \right]. \quad (5.19)$$

Diese Reihe konvergiert im ganzen (r, z) -Bereich, aber wie gewünscht besonders schnell, wenn $R \gg l$, da ja für großes Argument $J_0(ix) \sim e^x$.

6. Langer Zylinder.

Wir suchen nun noch die Lösung unserer Randwertaufgabe durch eine Reihe darzustellen, die für $l \gg R$ rasch konvergiert. Dazu führen wir an Stelle von (5.1) bzw. (5.2) die Funktion ein

$$\psi = \frac{1}{A} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} = 1 - \frac{1}{A} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \Phi}{\partial r} \right). \quad (6.1)$$

¹⁾ Z. B. Frank-v. Mises, l. c. S. 579.

Wieder ist

$$\Delta \psi = 0 \quad (6.2)$$

und die Randbedingungen (4.3) und (4.4) ergeben

$$\dot{z} = \pm \frac{l}{2}: \psi = 1, \quad (6.3)$$

$$r = 0: \frac{\partial \psi}{\partial r} = 0; \quad r = R: \psi = 0. \quad (6.4)$$

Wie vorher machen wir den Produktansatz

$$\psi = \sum b_\nu q'_\nu(z) p'_\nu(r), \quad (6.5)$$

geben aber diesmal dem Separationsparameter in (5.7) und (5.8) das untere Vorzeichen, da nach (6.4) jetzt die p'_ν Eigenfunktionen sind. So wird nach (5.7)

$$p'_\nu = J_0(\lambda'_\nu r), \quad (6.6)$$

wobei die λ'_ν bestimmt sind durch

$$J_0(\lambda'_\nu R) = 0 \quad (\nu = 0, 1 \dots). \quad (6.7)$$

Ferner ist nach (5.8), und weil Φ sicher eine in z gerade Funktion ist,

$$q'_\nu = \cosh(\lambda'_\nu z). \quad (6.8)$$

Die Koeffizienten b_ν sind nach (6.3) zu bestimmen aus

$$\sum b_\nu \cosh\left(\lambda'_\nu \frac{l}{2}\right) J_0(\lambda'_\nu r) = 1.$$

Unter Benutzung der Orthogonalitätsrelationen der p'_ν , welche lauten

$$\int_0^R J_0(\lambda'_\nu r) J_0(\lambda'_\mu r) r dr = 0 \quad (\nu \neq \mu), \quad (6.9a)$$

ferner der Beziehung

$$\int x J_0(x) dx = x J_1(x) = -x J'_0(x), \quad (6.9b)$$

wo J_1 die Bessel-Funktion erster Ordnung bedeutet, sowie der Normierungsgleichung¹⁾

$$\int x J_0^2(x) dx = \frac{x^2}{2} [J_0^2(x) + J_0'^2(x)] \quad (6.9c)$$

erhält man nach kurzer Rechnung

$$\psi = \sum b_\nu \cosh(\lambda'_\nu z) J_0(\lambda'_\nu r), \quad (6.10)$$

wobei

$$b_\nu = \frac{2}{\lambda'_\nu R \cosh(\lambda'_\nu l/2) J_1(\lambda'_\nu R)}. \quad (6.11)$$

¹⁾ Jahnke-Emde, l. c. S. 145f.

Wir gehen zu Φ über. Nach (6.1) ist

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \Phi}{\partial r} \right) = A (1 - \psi). \quad (6.12)$$

Mit (6.10) und (6.9b) bekommt man daraus durch Integration zunächst

$$\frac{\partial \Phi}{\partial r} = \frac{A}{r} \int (1 - \psi) r dr = A \left[\frac{r}{2} + \sum \frac{b_\nu}{\lambda'_\nu} \cosh(\lambda'_\nu z) J'_0(\lambda'_\nu r) + \frac{c_1(z)}{r} \right].$$

Durch nochmalige Integration und Benutzung von (6.9b) folgt

$$\Phi = A \left[\frac{r^2}{4} + \sum \frac{b_\nu}{\lambda'^2_\nu} \cosh(\lambda'_\nu z) J_0(\lambda'_\nu r) + c_1(z) \ln r + c_2(z) \right]. \quad (6.13)$$

c_1 und c_2 sind vorerst wieder beliebige Funktionen. Wegen der Stetigkeit bei $r = 0$ muß aber $c_1 = 0$ sein. Wegen $\Phi = 0$ für $r = R$ und nach (6.7) ist ferner

$$0 = A \left(\frac{R^2}{4} + c_2 \right),$$

woraus sich c_2 ergibt. Schließlich setzen wir zur Abkürzung

$$\lambda'_\nu R = \xi_\nu. \quad (6.14a)$$

Nach (6.7) sind die ξ_ν die Nullstellen der Bessel-Funktion

$$J_0(\xi_\nu) = 0 \quad (\nu = 0, 1, \dots). \quad (6.14b)$$

Somit haben wir, indem wir noch den für die Koeffizienten b_ν gefundenen Wert (6.11) in (6.13) eintragen, das Ergebnis

$$\Phi = A \left[\frac{r^2 - R^2}{4} + 2 R^2 \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{\cosh(\xi_\nu z/R) J_0(\xi_\nu r/R)}{\xi_\nu^3 \cosh(\xi_\nu l/2R) J_1(\xi_\nu)} \right]. \quad (6.15)$$

Diese Reihe konvergiert ebenso wie die in (5.19) für alle r - und z -Werte des Bereiches, besonders schnell aber, wenn $l \gg R$ ist.

7. Diskussion des Temperaturzeitintegrals für zylindrische Diffusionskammern.

Wir betrachten zunächst kurz den allgemeinen Verlauf von $\Phi(r, z)$. Aus (5.19) oder (6.15) oder auch direkt aus den Gleichungen (4.1–4) sieht man, daß $\Phi(r, z) = \Phi(r, -z)$ und daß $\frac{\partial \Phi}{\partial r} = \frac{\partial \Phi}{\partial z} = 0$ für $r = z = 0$. Das Temperaturzeitintegral hat demnach den größten Absolutwert im Mittelpunkt der jeweiligen Diffusionskammer.

Bequem zu messen ist aber dieser Wert an einer bestimmten Stelle nicht. Man wird es vielmehr in der Praxis je nach Anordnung des Temperaturmeßdrahts mit dem Mittelwert über einen Querschnitt

$$\bar{\Phi}(z) = \frac{2}{R^2} \int_0^R \Phi r \, dr \quad (7.1a)$$

zu tun haben, oder mit dem Mittelwert längs eines Durchmessers:

$$\tilde{\Phi}(z) = \frac{1}{R} \int_0^R \Phi \, dr. \quad (7.1b)$$

Wir berechnen zuerst den Mittelwert $\bar{\Phi}$. Aus (5.19) ergibt sich durch die Integration (7.1a), unter Benutzung von (6.9b) und mit den Abkürzungen

$$\zeta = \frac{z}{l} \quad (\text{also: } -\frac{1}{2} \leq \zeta \leq \frac{1}{2}), \quad (7.2)$$

$$\beta = \frac{l}{R}, \quad (7.3)$$

die Gleichung

$$\bar{\Phi} = -\frac{A R^2}{8} f(\zeta, \beta), \quad (7.4a)$$

wobei

$$f = \beta^2 \left\{ 1 - 4\zeta^2 - \frac{64}{\pi^4} \beta \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{(-1)^{\nu} \cdot -i J_1[i(2\nu+1)\pi/\beta]}{(2\nu+1)^4 J_0[i(2\nu+1)\pi/\beta]} \cdot \cos[(2\nu+1)\pi\zeta] \right\}. \quad (7.5a)$$

Diese Reihe konvergiert besonders schnell, wenn $\beta \ll 1$. Aus der zweiten Darstellung (6.15) von Φ bekommt man in derselben Weise

$$f = 1 - 32 \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{\cosh(\xi_{\nu} \beta \cdot \zeta)}{\xi_{\nu}^4 \cosh(\xi_{\nu} \beta/2)}. \quad (7.6a)$$

Diese Reihe konvergiert besonders schnell, wenn $\beta \gg 1$.

Für den anderen Mittelwert $\tilde{\Phi}$ ergibt sich durch die Integration (7.1b) die Darstellung

$$\tilde{\Phi} = -\frac{A R^2}{8} g(\zeta, \beta), \quad (7.4b)$$

wobei nach (5.19)

$$g = \beta^2 \left\{ 1 - 4\zeta^2 - \frac{32}{\pi^4} \beta \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{(-1)^{\nu} \int_0^{(2\nu+1)\pi/\beta} J_0(ix) \, dx}{(2\nu+1)^4 J_0[i(2\nu+1)\pi/\beta]} \cdot \cos[(2\nu+1)\pi\zeta] \right\} \quad (7.5b)$$

und nach (6.15)

$$g = \frac{4}{3} - 16 \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{\int_0^{\xi_{\nu}} J_0(x) dx}{\xi_{\nu}^4 \cosh(\xi_{\nu} \beta / 2) J_1(\xi_{\nu})} \cdot \cosh(\xi_{\nu} \beta \cdot \zeta). \quad (7.6b)$$

Wenn $\beta \ll 1$, konvergiert (7.5b), wenn $\beta \gg 1$, (7.6b) besonders schnell.

Zur Diskussion nehmen wir zuerst β als klein an und betrachten zunächst den Grenzfall des sehr flachen Zylinders. Nach (7.4a, b) und (7.5a, b), sowie (7.2) und (7.3) ist, wenn $\beta \ll 1$,

$$\bar{\Phi} \approx \tilde{\Phi} \approx -\frac{Al^3}{8} (1 - 4\zeta^2) = \frac{A}{2} \left(z + \frac{l}{2}\right) \left(z - \frac{l}{2}\right). \quad (7.7)$$

Das ist Gl. (11.9) aus I, wenn man sich an die Bedeutung von A, (4.1). erinnert und $z + \frac{l}{2} = x$ setzt. — Bei größerem β ($\approx 0,5$) muß man auch noch das erste Summenglied in (7.5a, b) mitnehmen. Aus (7.5a) erhält man für $\beta = 0,5$

$$f(\zeta, 0,5) \approx 0,25 (1 - 4\zeta^2 - 0,302 \cos \pi \zeta). \quad (7.8)$$

Aus (7.5b) ergibt sich für $\beta = \frac{\pi}{6}$

$$g(\zeta, 0,524) \approx 0,275 (1 - 4\zeta^2 - 0,194 \cos \pi \zeta). \quad (7.9)$$

Das dabei vorkommende Integral $\int_0^6 J_0(ix) dx / J_0(6i) = 1,13$ wurde mittels der Formel¹⁾

$$\int J_0(x) dx = 2 \sum_{\mu=0}^{\infty} J_{2\mu+1}(x) \quad (7.10)$$

ausgewertet. (7.8) und (7.9) sind auf 1% genau.

Falls $\beta \approx 1$, ist die Benutzung der Darstellung (7.6a, b) vorteilhaft. Die in (7.6b) vorkommenden Integrale

$$I_{\nu} = \int_0^{\xi_{\nu}} J_0(x) dx / J_1(\xi_{\nu})$$

können mit (7.10) oder direkt mittels der Potenzreihe für J_0 berechnet werden. Man erhält für²⁾

$$\xi_0 = 2,40; \quad \xi_1 = 5,52$$

die Werte

$$I_0 = 2,83; \quad I_1 = -2,03.$$

¹⁾ Jahnke-Emde, l. c. S. 145. — ²⁾ Jahnke-Emde, l. c. S. 166.

So ergeben sich die für $\beta \geq 1$ auf mindestens 1 % genauen Formeln:

$$f \approx 1 - 0,956 \frac{\cosh(2,40 \beta \cdot \zeta)}{\cosh(1,20 \beta)} - 0,034 \frac{\cosh(5,52 \beta \cdot \zeta)}{\cosh(2,76 \beta)} \quad (7.11a)$$

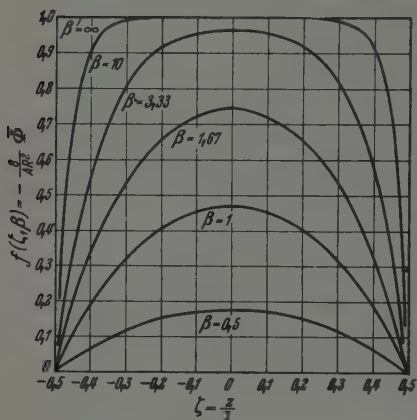


Fig. 2. Verlauf des über den Zylinderquerschnitt gemittelten Temperaturzeitintegrals $\bar{\Phi}$ längs der Achse. $(\beta = \frac{l}{R})$.

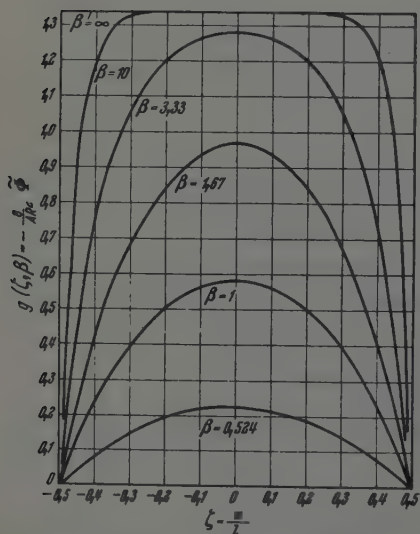


Fig. 3. Verlauf des über einen Zylinderdurchmesser gemittelten Temperaturzeitintegrals $\bar{\Phi}$ längs der Achse. $(\beta = \frac{l}{R})$.

und

$$g \approx 1,33 - 1,36 \frac{\cosh(2,40 \beta \cdot \zeta)}{\cosh(1,20 \beta)} + 0,035 \frac{\cosh(5,52 \beta \cdot \zeta)}{\cosh(2,76 \beta)} \quad (7.11b)$$

Wenn $\beta \gg 1$, sind danach f und g innerhalb der Kammer fast konstant und fallen erst in der Nähe der Deckplatte bzw. der Mittelebene ($\zeta = \pm 0,5$) steil zum Randwert $f = g = 0$ ab.

Numerische Ergebnisse, mittels (7.8), (7.9) und (7.11a, b) gewonnen, sind in Tabellen 1 und 2 sowie in Fig. 2 und 3 wiedergegeben. — Es sei erwähnt, daß bei festem Kammervolumen das gemittelte Temperaturzeitintegral $|\bar{\Phi}_{z=0}|$ oder $|\bar{\Phi}_{r=0}|$ maximal wird für

$$\beta_{\text{optimal}} = \left(\frac{l}{R}\right)_{\text{optimal}} \approx 1,7, \quad (7.12)$$

wie man aus einer geeigneten graphischen Darstellung entnimmt. Man wird bei Messung der α von Isotopen dem Diffusionsgefäß nach Möglichkeit die durch (7.12) charakterisierte Gestalt geben, in Anbetracht der Kostbarkeit des Materials.

Zum Schluß rechnen wir ein Beispiel vollständig durch. Mißt man λ in cal/cm · Gradsec und wählt

$$p = 1 \text{ atm} = 0,0243 \text{ cal/cm}^3,$$

so wird nach (4. 2)

$$A = 0,0243 \cdot \frac{\alpha(\gamma_0 - \gamma_\infty)}{\lambda} \quad (\text{Gradsec/cm}^2). \quad (7.13)$$

Für eine Kammer vom Radius $R = 2$ cm und der Höhe $l = 3,33$ cm wird daher in halber Höhe ($\zeta = 0$; $\beta = 1,67$) nach (7. 4a, b) und nach Tabellen 1 und 2

$$\begin{Bmatrix} \bar{\Phi} \\ \tilde{\Phi} \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} 0,0091 \\ 0,0118 \end{Bmatrix} \cdot \frac{\alpha(\gamma_\infty - \gamma_0)}{\lambda} \quad (\text{Gradsec}). \quad (7.14)$$

Tabelle 1.

Berechnete Werte von $f = -\frac{8}{AR^2} \bar{\Phi}$. ($\beta = \frac{l}{R}$, $\zeta = \frac{z}{l}$).

β	$\zeta = 0$	$\zeta = 0,25$	$\zeta = 0,375$	$\zeta = 0,45$
∞	1	1	1	1
10	1	1	0,95	0,71
3,33	0,97	0,87	0,65	0,36
1,67	0,75	0,61	0,39	0,19
1	0,47	0,37	0,23	0,11
0,5	0,175	0,135	0,080	0,035

Tabelle 2.

Berechnete Werte von $g = -\frac{8}{AR^2} \tilde{\Phi}$. ($\beta = \frac{l}{R}$, $\zeta = \frac{z}{l}$).

β	$\zeta = 0$	$\zeta = 0,1$	$\zeta = 0,25$	$\zeta = 0,375$	$\zeta = 0,45$
∞	1,33	1,33	1,33	1,33	1,33
10	1,33	1,33	1,33	1,26	0,92
3,33	1,28	1,26	1,14	0,83	0,41
1,67	0,97	0,94	0,77	0,49	0,22
1	0,58	0,56	0,45	0,28	0,12
0,524	0,222	0,214	0,169	0,100	0,044

Es möge H_2 gegen N_2 diffundieren. Für ein Gemisch mittlerer Zusammensetzung ist $\lambda = 1,57 \cdot 10^{-4}$ cal/cm · Gradsec und $\alpha \approx 0,3$. In der oberen Kammer ist $\gamma_{N, \infty} - \gamma_{N, 0} = 0,5$. Damit erhält man aus (7. 14) $\bar{\Phi} = 8,7$ Gradsec, $\tilde{\Phi} = 11,3$ Gradsec.

8. Der asymptotische Temperaturverlauf bei zylindrischen Diffusionskammern.

Wir haben im vorangehenden das Temperaturzeitintegral exakt berechnet und damit die theoretische Grundlage für eine Methode zur Bestimmung von Thermodiffusionsfaktoren gewonnen. Darüber hinaus müßte es möglich sein, aus der vollständigen Temperatur-

zeitkurve weitere Koeffizienten, z. B. den Diffusionskoeffizienten, zu entnehmen. Es wird sich zeigen, daß dazu schon die Kenntnis des asymptotischen Temperaturverlaufs ($t \rightarrow \infty$) genügt, welcher sich hinreichend genau berechnen läßt.

Bei einer Diffusionskammer mit adiabatischen Wänden wird nach (8.8) aus I für große t

$$(T - T_0)_{\text{asympt}} \sim e^{-\omega_0 t} - e^{-\chi_0 t},$$

wo

$$\omega_0 = \frac{\pi^2}{4 l^2} D \quad (8.1)$$

und $\chi_{0, \text{adiab.}} = \pi^2 K / 4 l^2$ ist. Wäre $\chi_0 \gg \omega_0$, so hätte man einfach

$$(T - T_0)_{\text{asympt}} \sim e^{-\omega_0 t} \quad (8.2)$$

und könnte aus dem asymptotischen Abfall ohne weiteres D entnehmen. Dieser Fall ist nun bei einem nicht zu flachen, zylindrischen Diffusionsgefäß mit isothermen Wänden tatsächlich verwirklicht, da infolge der Wärmeableitung am Zylindermantel und -deckel die Abklingkonstante χ der Temperatur stets merklich größer ist als die Abklingkonstante ω der Diffusion bei allen in der Praxis vorkommenden K - und D -Werten.

Um dies zu präzisieren, betrachten wir zunächst den reinen Abklingvorgang der Temperatur, ohne Wärmenachlieferung, in einer gasgefüllten Kammer, wie sie in Fig. 1 gezeichnet ist. Er wird durch die Gleichung

$$\frac{\partial T}{\partial t} = K \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) \quad (8.3)$$

bestimmt, wobei die Randbedingung

$$(T - T_0)_{\text{Oberfläche}} = 0$$

zu erfüllen ist. Wir setzen an

$$T - T_0 = e^{-\chi t} u(r) v(z). \quad (8.4)$$

Wegen der Randbedingung sind u und v Eigenfunktionen der Gl. (5.7) und (5.8). Also ist nach (6.6) und (6.14)

$$u \sim J_0(\lambda'_\mu r) \quad \text{mit} \quad \lambda'_\mu = \xi_\mu / R$$

und nach (5.10) und (5.11)

$$v \sim \cos \lambda_\nu z \quad \text{mit} \quad \lambda_\nu = (2\nu + 1)\pi/l.$$

Einsetzen von (8.4) in (8.3) ergibt somit

$$\chi = (\lambda'^2_\mu + \lambda^2_\nu) K. \quad (8.5)$$

Den kleinsten χ -Wert erhält man mit $\mu = \nu = 0$ ($\xi_0 = 2,40$):

$$\chi_0 = \left(\frac{5,76}{R^2} + \frac{\pi^2}{l^2} \right) K. \quad (8.6)$$

Er bestimmt den asymptotischen Temperaturverlauf, wenn keine Wärme nachgeliefert wird.

Für das Verhältnis der Temperatur- und Diffusionsabklingkonstanten bekommt man aus (8.1) und (8.6)

$$\frac{\chi_0}{\omega_0} = 4 \left(1 + 0,583 \frac{l^2}{R^2} \right) \frac{K}{D}. \quad (8.7)$$

Bei Gasgemischen, die nicht neben einer schwereren Komponente die leichtesten Moleküle (H_2 , He) enthalten, ist stets $K \approx D^1$. Bei wasserstoffhaltigen Gemischen, z. B. beim Paar H_2/N_2 , wird zwar, während D vom Mischungsverhältnis bekanntlich wenig abhängt, mit abnehmendem H_2 -Gehalt $K < D$, jedoch ist für alle Mischungen $K \approx D/3$. In dem ungünstigen Fall $K = D/3$ ist nach (8.7)

$$\begin{aligned} \text{bei } l = R: \quad \chi_0 &= 2,1 \omega_0, \\ \text{bei } l = 1,67 R: \quad \chi_0 &= 3,5 \omega_0. \end{aligned} \quad (8.8)$$

Wenn also $l \approx R$, wird stets $\chi_0 \approx 2 \omega_0$ und demnach der Abfall der Diffusionstemperatur praktisch durch das Abklingen der Diffusion, des wärmenachliefernden Prozesses, allein bestimmt sein, wie es durch (8.2) ausgedrückt ist.

Wir fragen schließlich nach der an (8.2) anzubringenden Korrektur, falls K eine langsam veränderliche Funktion der Zeit ist. Dies ist praktisch von Bedeutung, da sich bei wasserstoffhaltigen Gemischen, wie oben erwähnt, K mit dem Mischungsverhältnis ziemlich stark ändert.

Nach (8.1) aus I ist (mit $z + \frac{l}{2}$ statt x)

$$(\gamma - \gamma_\infty)_{\text{asympt}} = \delta\gamma \cdot \frac{4}{\pi} \sin \left[\frac{\pi}{2} \left(\frac{z}{l} + \frac{1}{2} \right) \right] e^{-\omega_0 t}. \quad (8.9)$$

Für die Temperatur setzen wir an

$$(T - T_0)_{\text{asympt}} = G(t, r, z) e^{-\omega_0 t} \quad (8.10)$$

und gehen damit in die vollständige Temperaturleitungsgleichung (3.4) ein. Dadurch erhalten wir unter Fortlassung des kleinen Gliedes $\partial G / \partial t$

$$-\omega_0 G = K \Delta G - \omega_0 \delta T \delta\gamma \cdot \frac{4}{\pi} \sin \left[\frac{\pi}{2} \left(\frac{z}{l} + \frac{1}{2} \right) \right]. \quad (8.11a)$$

¹⁾ Dies ist insbesondere bei allen Isotopen der Fall. Die Angabe für Ne in I, Abschn. 12, Beispiel c, ist zu berichtigen.

Zwecks roher Abschätzung von G setzen wir das zweite Glied auf der rechten Seite von (8.11a) provisorisch $= \text{const} = -KA$ und nehmen, vorbehaltlich des Beweises, $\omega_0 |G| \ll K |A|$ an. Dann wird $\Delta G \approx A$; dazu kommt die Randbedingung $G_{\text{Oberfläche}} = 0$. Das ist gerade die in Abschnitt 4 formulierte Aufgabe (mit anderer Bedeutung von A). Folglich ist nach (7.4a) größenordnungsmäßig $|G_{\text{max}}| \approx |A| \cdot R^2 f(0, \beta)/8$ und nach (8.1) die über G gemachte Annahme erfüllt, falls $0,3 f D R^2 / K l^2 \ll 1$. Mit $D = K$ und für $\beta = l/R = 1$ hat nach Tabelle 1 die linke Seite dieser Ungleichung den Wert $= 0,15$; für $\beta > 1$ wird sie noch kleiner. Die Abschätzung zeigt somit, daß in (8.11a) tatsächlich das Glied $\omega_0 G$ vernachlässigbar ist. Wir haben dann für G die Gleichung

$$\Delta G \approx \frac{\omega_0 \delta T \delta \gamma}{K} \cdot \frac{4}{\pi} \sin \left[\frac{\pi}{2} \left(\frac{z}{l} + \frac{1}{2} \right) \right]. \quad (8.11 \text{ b})$$

Wir diskutieren diese nicht näher, sondern entnehmen ihr nur, daß $G \sim 1/K$, d. h. nach (8.10)

$$(T - T_0)_{\text{asympt}} \sim \frac{1}{K} e^{-\omega_0 t}. \quad (8.12)$$

Dies ist die gesuchte Erweiterung von (8.2). —

Mit den Darlegungen des Teiles B ist eine ausreichende mathematische Grundlage für das Meßverfahren von Thermodiffusionsfaktoren und Diffusionskoeffizienten mittels der Diffusionswärme gegeben.

Herrn Prof. J. Meixner danke ich vielmals für eine Diskussion.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie.

Das Element 85 in den natürlichen Zerfallsreihen.

Von Berta Karlik und Traude Bernert in Wien.

Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Februar 1944.)

Ausgehend von den kurzlebigen Folgeprodukten der Radiumemanation konnte eine neue α -Aktivität nachgewiesen werden und aus ihrem zeitlichen Verlauf sowie ihrer Energie wurde geschlossen, daß sie dem Isotop 218 des Elementes 85 zuzuschreiben ist. Entsprechende Versuche, die mit Thoriumemanation bzw. Actiniumemanation durchgeführt wurden, ergaben auch in diesen Reihen neue α -Strahlengruppen, die offenbar den Isotopen 216 bzw. 215 des Elementes 85 entstammen. Für die Entstehung dieser neuen Isotope kommen zwei Prozesse in Frage: ein dualer Zerfall der A-Produkte oder der Emanationen. Die Ergebnisse werden eingehend besprochen, insbesondere die Energiebilanzen. Zur Deutung der hierbei auftretenden Unstimmigkeiten wird ein Vorschlag gemacht (isomere Thorium C- bzw. Actinium C-Kerne). Die von A. Leigh-Smith und W. Minder beschriebenen Versuche wurden wiederholt; ihre Ergebnisse konnten nicht bestätigt werden.

Einleitung.

In einem Aufsatz in den „Naturwissenschaften“ hat F. Strassmann¹⁾ vor einiger Zeit die Stellen des periodischen Systems besprochen, über die unser Wissen vor kurzem noch sehr lückenhaft war. Es handelt sich um die Stellen mit den Ordnungszahlen 43, 61, 85 und 87. Während die vielbesprochene natürliche Existenz der Elemente 43 und 61 noch unsicher bleibt, ist es der künstlichen Radioaktivität gelungen, Isotope dieser Elemente herzustellen und deren chemische Eigenschaften zu untersuchen. Das Element 87 dagegen konnte vor einiger Zeit in den natürlichen Zerfallsreihen als Folgeprodukt einer α -Umwandlung des Actiniums nachgewiesen werden²⁾. Versuche, das Element 85 in der Natur aufzufinden, sind ebenfalls öfters im Laufe der Zeit gemacht worden, doch mit negativem Ergebnis. In letzter Zeit glaubte W. Minder³⁾ einen Nachweis des Elementes 85 in der Radiumreihe erbracht zu haben, der sich jedoch als Irrtum herausstellte; später führte er gemeinsam mit A. Leigh-Smith⁴⁾ diesbezügliche Versuche in der Thoriumreihe aus. Beide Untersuchungen werden weiter unten noch eingehender besprochen. Was die künstliche Erzeugung des Elementes 85 betrifft, so ist es D. R. Corson, K. R. McKenzie und E. Segrè⁵⁾

¹⁾ F. Strassmann, Naturw. 29, 492, 1941. — ²⁾ M. Perey, Journ. de phys. et le Radium 10, 435, 1939; M. Perey u. Lecoq, ebenda 10, 439, 1939. —

³⁾ W. Minder, Helv. Phys. Acta 13, 144, 1940. — ⁴⁾ A. Leigh-Smith u. W. Minder, Nature 150, 767, 1942. — ⁵⁾ D. R. Corson, K. R. McKenzie u. E. Segrè, Phys. Rev. 57, 1087, 1940.

im Jahre 1940 gelungen, das Isotop 211 durch Bestrahlung von Wismuth mit α -Strahlen herzustellen. In der vorliegenden Arbeit soll eine ausführliche Darstellung unserer Versuche gegeben werden, die einen Nachweis des Elementes 85 in den drei natürlichen radioaktiven Zerfallsreihen erbrachten. Die wichtigsten Ergebnisse sind bereits kurz in den Naturwissenschaften mitgeteilt worden.

Experimenteller Teil.

1. Die β -Strahlung des Radium A.

Wir beschäftigten uns zunächst mit dem von W. Minder versuchten Nachweis eines β -Zerfalls von Radium A¹⁾. Seine Versuche hatten darin bestanden, den zeitlichen Anstieg der weichen β -Strahlung der kurzlebigen Folgeprodukte der Radiumemanation mit einer Ionisationskammer zu verfolgen. Aus einer Abweichung vom theoretischen Anstieg (berechnet auf Grund der bekannten Halbwertszeiten) hatte er auf einen β -Zerfall von Radium A geschlossen, durch den das Element 85 (Ekajod) entstehen würde. Wir erhielten bei einer Wiederholung dieser Versuche eine sehr gute Übereinstimmung mit der theoretischen Kurve (Fig. 1). Die Meßgenauigkeit war ausreichend, um feststellen zu können, daß eine Abweichung, wenn überhaupt vorhanden, sicher weniger als 10 % des Effektes von Minder betragen würde. Dies bedeutet, daß ein allenfalls vorhandener β -Zerfall weniger als 0,80/100 im Ver-

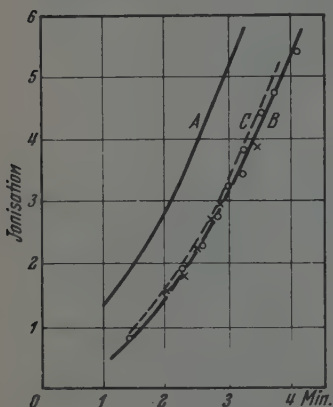


Fig. 1. Anstieg der β -Aktivität der Folgeprodukte der Radiumemanation. Kurve A: Anstieg nach Minder. B: Theoretische Kurve mit Meßpunkten der Verfasser. C: Theoretische Kurve + 10 % des Effektes von Minder. Die Kurven wurden bei $t = 13$ min zur Koinzidenz gebracht.

hältnis zum α -Zerfall betragen muß — gleiche Härte für Radium A- und Radium B- β -Strahlung vorausgesetzt. Durch eingehende Variation der Versuchsbedingungen konnten wir auch zeigen, daß die Fehlerquelle von Minder wahrscheinlich in einem Mitführen sehr kleiner Mengen von bereits vorhandenem aktiven Niederschlag bestand. Durch systematisches Vorgehen konnten andere mögliche Fehler-

¹⁾ B. Karlik u. T. Bernert, Naturw. 30, 695, 1942; Wien. Ber. 151, 255, 1942.

quellen, wie Umlagerungen des aktiven Niederschlages, Sekundärstrahlung aus dem Paraffinpapier, nicht völlig ausreichende Sättigung usw. ausgeschlossen werden. Mittlerweile haben auch H. Labhart und H. Medicus¹⁾ ähnliche Versuche mit Radium A-Präparaten gemacht und unsere Ergebnisse voll bestätigt.

2. Die Versuche mit Radiumemanation.

Wir unternahmen nun unsererseits Versuche zur Auffindung des Elementes 85 unter den kurzlebigen Folgeprodukten der Radiumemanation. Unser Ziel war aber im Gegensatz zu W. Minder, der nach der β -Strahlung des Radium A suchte, durch die zu erwartende α -Strahlung des Elementes 85 den Nachweis für dessen Existenz zu erbringen. Wir gingen davon aus, daß ein β -Zerfall von Radium A zu ${}_{85}^{218}\text{Eka J}$ führen würde. Von diesem Kern war zu erwarten, daß er sich als sehr α -instabil erweisen würde und unter Aussendung einer ziemlich energiereichen Strahlung in RaC zerfällt. Aus diesem Grunde beschränkten wir unsere Untersuchungen zunächst auf das Reichweitengebiet außerhalb des Bereiches der α -Strahlen von Radon und Radium A ($R_{15} = 4,72\text{ cm}$). Da aus unseren Versuchen über die β -Strahlung hervorgegangen war, daß das Abzweigungsverhältnis $\beta : \alpha$ unter $1 \cdot 10^{-3}$ liegt, war es wesentlich, die Versuche zu einem Zeitpunkt auszuführen, zu dem sich erst sehr wenig Radium C' gebildet hatte, um keine Behinderung durch die Radium C'- α -Teilchen zu erfahren, deren Reichweite in das untersuchte Gebiet fällt.

Die Versuchsanordnung. Der experimentelle Vorgang war folgender: Etwa 100 bis 200 MC-Emanation wurden nach gewissen Vorreinigungen in einem mit flüssiger Luft gekühlten U-Rohr ausgefroren. Nachdem die unkondensiblen Gasreste abgepumpt worden waren, wurde die Emanation aufgetaut und mit Hilfe eines Pumpgefäßes und Quecksilbers in die in Fig. 2 dargestellte Kapillare gebracht. Es wurde darauf geachtet, daß die Beförderung der Emanation in die Kapillare sofort nach dem Auftauen (Beobachtung des Aufleuchtens) erfolgte, um zu verhindern, daß größere Mengen aktiven Niederschlages entstehen, obwohl anzunehmen ist, daß die während des Hebens des Quecksilberniveaus (ungefähr 20 sec) unvermeidlich gebildeten Mengen sich an den Pumpgefäßwänden absetzen bzw. voraussichtlich noch wirksamer durch den sich kondensierenden Quecksilberdampf abgesetzt werden. Dieser

¹⁾ H. Labhart u. H. Medicus, *Helv. Phys. Acta* 16, 225, 1944.

Punkt ist von ausschlaggebender Bedeutung für die Untersuchung des zeitlichen Verlaufes der beobachteten Erscheinungen (s. unten). Die Kapillare wurde mit Hilfe des Schliffes *S* von der Reinigungsapparatur abgenommen und vor einem mit Glimmer verschlossenen Fensterchen einer Ionisationskammer befestigt, wie in der Figur angedeutet. Es wurde so rasch gearbeitet, daß die vom Präparat ausgesandten Strahlen schon ungefähr 40 sec nach Einbringen der Emanation in die Kapillare beobachtet werden konnten.

Die α -Strahlen hatten bei ihrem Eintritt in die Ionisationskammer eine Vorabsorption von 4,8 cm Luftäquivalent zu durchsetzen, die Aus-

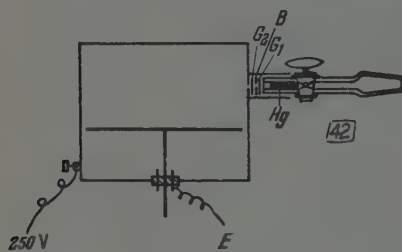


Fig. 2.

Ionisationskammer mit Emanationskapillare.

blendung war so gewählt, daß die geometrische Inhomogenität der Reichweiten nicht mehr als 2 mm betrug. Die unmittelbar vor der Kapillare befestigte Blende *B* hatte den Zweck, die Kittstellen des Glimmers *G*₁ abzudecken, in die Emanation eindringen und so zu einer eingekürzten α -Strahlung Anlaß geben könnte. Die in die

Kammer tretenden α -Strahlen erzeugten in gereinigtem Stickstoff eine ihrer Energie entsprechende Ionenmenge, die mit Hilfe eines Röhrenelektrometers mit kleiner Zeitkonstante¹⁾ gemessen werden konnte. Die Proportionalität wurde mit Hilfe eines Influenzierungsringkondensators²⁾ geprüft. Die Kontrolle der Sättigung sowie die genaue Eichung der Absorption erfolgte durch Poloniumstrahlen bekannter Reichweite. Die Endstufe des Verstärkers war angeschlossen an einen Schleifenzosillographen der Firma Siemens und Halske, der es gestattete, die den einzelnen α -Teilchen entsprechenden Ausschläge der Schleife auf einem Filmstreifen photographisch zu registrieren. Diese Ausschläge wurden ausgemessen.

Ergebnisse. Die Versuche ergaben neben der Gruppe von Ausschlägen, die den RaC'-Strahlen zuzuordnen waren und deren Zahl mit der Zeit rasch anstieg, eine zweite Gruppe von Teilchen, deren zeitliche Zunahme nur mehr sehr langsam und ähnlich dem Anstieg des RaA

¹⁾ G. Ortner u. G. Stetter, Wien. Ber. 142, 485, 1933.

²⁾ F. Havliczek, Dissertation, Wien 1942.

vor sich ging (Fig. 3). Zur Bestimmung der genauen Reichweite der neuen Strahlung wurden die maximalen Ausschläge der beiden Teilchengruppen ausgemessen und die daraus sich ergebenden Ionenmengen für den Einzelstrahl verglichen. Aus der bekannten Reichweite der RaC' -Teilchen bestimmt sich für die neue Teilchengruppe eine extrapolierte Reichweite von $5,53 \text{ cm}^1$). Daraus ergibt sich nach Bethe-Livingston²⁾ eine Zerfallsenergie von $6,75 \text{ e-MV}$. Setzt man diesen Wert in die Geiger - Nuttall - Beziehung ein, so errechnet sich daraus eine Halbwertszeit von einigen Sekunden für den neuen Strahler.

Dieser Wert steht in sehr guter Übereinstimmung mit dem Ergebnis, das sich auf einem noch direkteren Weg aus den Experimenten ablesen läßt. Die mitregistrierte Radium C' -Strahlung ergibt nämlich ein gutes Mittel zur Bestimmung der Halbwertszeit der

neuen Strahlung. Es wurden die Teilchenzahlen beider Gruppen während gleicher Zeitabschnitte gezählt und das Verhältnis „ $5,5 \text{ cm}''$: RaC' “ zu verschiedenen Zeitpunkten gebildet (Fig. 4). In dieser Figur ist außerdem das berechnete Verhältnis $RaA : RaC'$ (Teilchenzahlen) dargestellt, das, wie man sieht, sehr ähnlich verläuft. In der Fig. 5 ist die zeitliche Veränderung des Quotienten dieser beiden Kurven wiedergegeben und es zeigt sich, daß sich die beiden nach etwa 1 min nur mehr um einen konstanten Faktor unterscheiden. Dies kann nun so gedeutet werden, daß der aus Radium A entstehende neue Strahler eine Halbwertszeit von wenigen Sekunden besitzt, so daß wohl ganz im Anfang ein merkliches Zurückbleiben hinter RaA beobachtet werden kann, bald aber

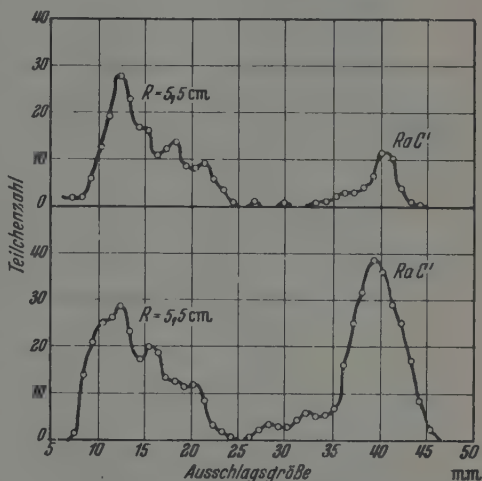


Fig. 3. Anschlagsgrößen-Statistiken eines Radon-Versuches. a) nach 40 sec, b) nach 1 min 30 sec, Statistik über jeweils 4 sec.

¹⁾ G. Stetter u. W. Jentschke, Phys. ZS. 36, 441, 1935.

²⁾ M. St. Livingston u. H. A. Bethe, Rev. Mod. Phys. 9, 245, 1937.

praktisch Gleichgewicht herrscht. Diese Methode, das Verhältnis „5,5 cm“ : RaC' als Vergleichsmaßstab heranzuziehen, hat den großen

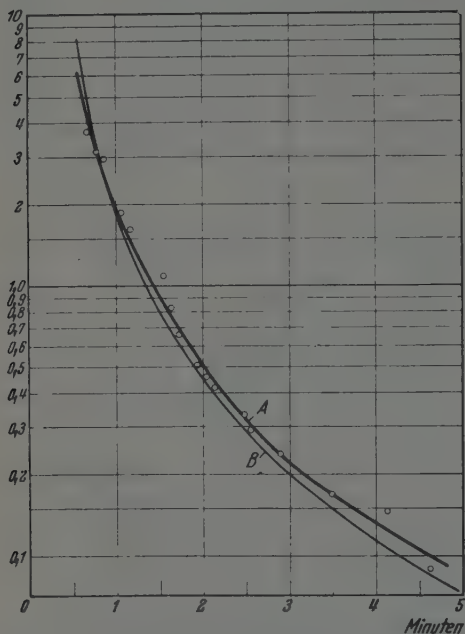


Fig. 4. Zeitliche Veränderung des Verhältnisses der 5,5 cm-Strahlung zur Radium C'-Strahlung (Kurve A).
Kurve B: $Ra A / Ra C' \cdot 3 \cdot 10^{-4}$ (berechnet).

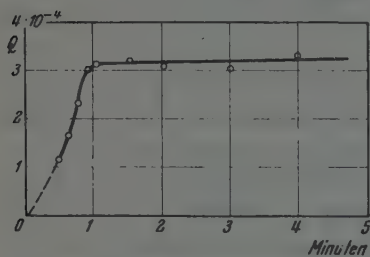


Fig. 5. Verhältnis der neuen 5,5 cm-Strahlung zur Radium A-Strahlung (Kurve A: Kurve B/3 $\cdot 10^{-4}$ aus Fig. 4).

Vorteil, von der jeweils vorhandenen Teilchenzahl unabhängig zu sein. Das war um so wichtiger, als wegen des raschen Nachwachsens der RaC'-Teilchen ein einzelner Versuch nur über die Dauer von ungefähr 2 bis 3 min erstreckt werden konnte und für spätere Zeitpunkte viel schwächere Emanationspräparate verwendet werden mußten. Die Fig. 4 stellt das zusammengefaßte Ergebnis vieler solcher Versuche dar¹⁾.

Bevor wir bei unseren Versuchen die Emanationskapillare verwendeten, benutzten wir als Strahlungsquelle ein Stahlscheibchen von 3 mm Durchmesser, das in bekannter Weise mit dem aktiven Niederschlag elektrisch kurz aktiviert worden war. Ein wesentlicher Nachteil dieser Strahlungsquelle aber ist, daß die Ausgangsmengen von RaA und RaC von unkontrollierbaren Faktoren abhängig sind und die

¹⁾ Nähere Einzelheiten über die Vermeidung kleiner Fehlerquellen bei der Auszählung der den beiden Gruppen zugehörigen Teilchen, wie sie durch Streuung der RaC' α -Teilchen oder Vielfachkoinzidenzen von β -Strahlen hervorgerufen werden können, finden sich in der ausführlichen Arbeit. Zur Auswertung gelangten insgesamt 15000 Teilchen.

RaC'-Strahlung daher nicht als Maß für die vorhandene RaA-Menge verwendet werden kann. Qualitativ jedoch führten diese Versuche zu denselben Ergebnissen.

Die nächstliegende Deutung der neuen α -Strahlen, die sich aus dem besprochenen zeitlichen Verlauf aufdrängt, ist die einer Abzweigung bei Radium A. Unter dieser Voraussetzung läßt sich das Abzweignungsverhältnis unmittelbar aus Fig. 5 ablesen: Das Verhältnis der beiden Kurven „5,5“: RaC' und RaA: RaC' ist ja einfach „5,5“: RaA. Nach erreichtem Gleichgewicht ist dieser Ausdruck aber konstant, denn dann gilt $k \cdot \text{RaA} = \text{„5,5“}$ und k bedeutet die Zahl der auf einen gewöhnlichen α -Zerfall von Radium A fallenden Umwandlungen, die zur Aussendung eines α -Strahles von 5,53 cm Reichweite führen, mit anderen Worten, das Abzweignungsverhältnis $\beta:\alpha$. Der konstante Faktor k beträgt $3,3 \cdot 10^{-4}$.

Wenn wir annehmen, daß es sich dabei um eine Abzweigung handelt in der Art der dualen Zerfälle bei den C-Produkten, würde aus RaA das Isotop 218 des Elementes 85 entstehen. Aus der α -Halbwertszeit und dem Abzweignungsverhältnis ergibt sich für die β -Halbwertszeit des Radium A-Kerns 162^h .

3. Versuche mit Thoriumemanation.

Versuchsordnung. Die Ergebnisse in der Radiumreihe ermutigten uns, ähnliche Versuche auch in der Thoriumfamilie anzustellen. Die dazu verwendete Apparatur war im wesentlichen dieselbe wie bei den Versuchen mit Radiumemanation. Dem rascheren Absterben des Thorons wurde dadurch Rechnung getragen, daß die Emanationskapillare diesmal fest vor der Ionisationskammer angebracht war, was ein noch schnelleres Arbeiten ermöglichte. Als Thoronquelle wurde ein hochemanierendes Radiothorpräparat (10 mg) verwendet, so daß man das Thoron unmittelbar vom Präparat in sehr kleinem Volumen gewinnen konnte, ohne vorher noch eine Reinigung durchführen zu müssen (Fig. 6). Die Emanation in der Kapillare konnte nach 1 bis 2 min durch einen weiteren Pumpschlag erneuert werden. Bei den orientierenden Versuchen wurde dieser Vorgang mehrmals wiederholt, später aber wurde der kapillare Teil jedesmal ausgetauscht und das Anwachsen der Thorium C'-Strahlen durch längere Zeit hindurch beobachtet, um eine quantitative Auswertung vornehmen zu können. Die Strahlen des Thoron, Thorium A und Thorium C waren wieder durch Vorabsorption beseitigt und es wurde nur das Reichweitengebiet

von 5,8 bis 9 cm betrachtet. Die Versuche zeigten unmittelbar nach dem Einbringen des Thorons eine α -Strahlung von 6,84 cm Reichweite

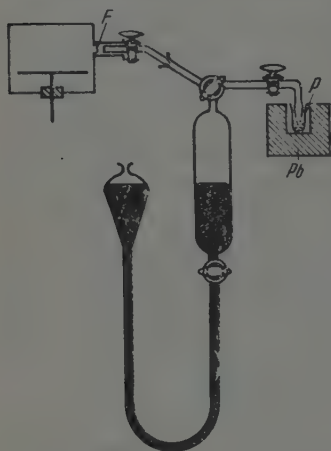


Fig. 6.
Anordnung für die Thoron-Versuche.

P = Präparat

K = Kapillare

I = Ionisationskammer.

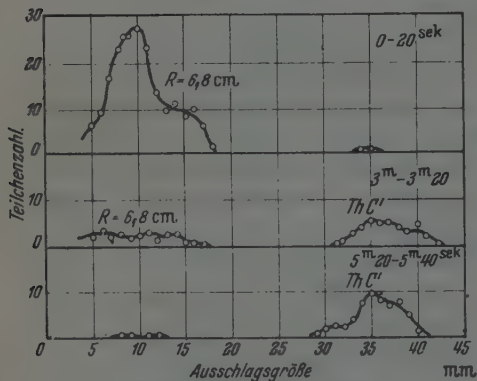


Fig. 7. Ausgangsgrößen-Statistiken eines Thoron-Versuches.

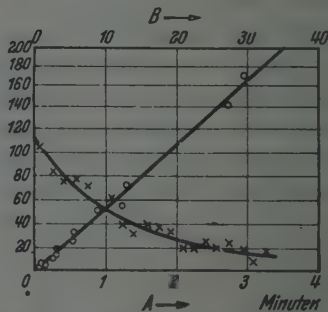


Fig. 8. Zeitlicher Abfall der neuen Strahlung in der Thorium-Reihe und Anstieg der Thorium C'-Strahlung.

in St. Meyer u. E. v. Schweidler, Radioaktivität, S. 521. Leipzig 1927). In bezug auf das zur Zeit $t = 0$ vorhandene Thorium A stellen die Thorium C'-Atome zur Zeit $t = 1$ erst $2 \cdot 10^{-5}$ der Gleichgewichts-

menge dar (Meyer-Schweidler, S. 518). Auf diese Weise konnten wir ein Verhältnis der neuen α -Strahlen zu den Thorium A-Strahlen von $1,35 \cdot 10^{-4}$ ermitteln.

Aus der Abnahme der Teilchenzahl mit der Zeit geht hervor, daß der neue α -Strahler praktisch im Gleichgewicht mit dem Thoron steht, d. h. eine gegenüber 54 sec sehr kleine Halbwertszeit besitzt. Dies steht in bestem Einklang mit der gefundenen Zerfallsenergie ($= 7,7_2$ e-MV), aus der sich nach Geiger-Nuttall eine Halbwertszeit von 10^{-6} sec ergibt. Wir müssen also annehmen, daß es sich entweder um eine Abzweigung bei Thoron selbst handelt oder um einen dualen Zerfall des Thorium A, das mit seiner kurzen Lebensdauer ($T = 0,14$ sec) sich praktisch ebenfalls sofort mit Thoron im Gleichgewicht befindet. In letzterem Fall würde das Isotop 216 des Elementes 85 entstehen, während ein β -Zerfall von Thoron zunächst zu 87^{220} führen würde, das — ebenfalls sehr α -instabil — seinerseits in 85^{216} übergehen würde. Daß die Strahlung, die wir vor uns haben, tatsächlich dem Isotop 85^{216} und nicht dem Element 87 zuzuordnen ist, wird in der Diskussion der Ergebnisse gezeigt werden.

4. Versuche mit Actiniumemanation.

Die Ergebnisse in der Radium- und Thoriumreihe legten auch eine Untersuchung der Actiniumreihe nahe. Leider stand uns zu diesem Zweck nur ein schwaches Actiniumpräparat¹⁾ zur Verfügung, so daß einige apparative Änderungen vorgenommen werden mußten, obwohl die Versuche im Prinzip den vorhergegangenen gleich waren.

Versuchsordnung. Wegen der viel geringeren Präparatstärke wurde diesmal auf eine scharfe Ausblendung verzichtet und ein Präparatträger anderer Art verwendet. Gleichzeitig wurde für die dauernde Nacherzeugung der kurzlebigen Actiniumemanation gesorgt. Das pulverförmige Präparat wurde in einer kleinen Kapsel (Fig. 9a) eingeschlossen, die aus einem Plexiglasrähmchen bestand, das von oben und unten mit Cellophan von 3,1 cm L. Ä. luftdicht verschlossen war. Das Präparat befand sich, wie in Fig. 9b angedeutet, an dem einen Ende der Kapsel, wobei darauf geachtet wurde, daß das Entweichen der Emanation aus dem Pulver nicht durch zu dichtes Zusammenlagern desselben behindert wurde. Die Kapsel wurde in der gezeichneten

¹⁾ Das Präparat stammte aus der Radium-Verarbeitung von St. Joachims-thaler Material durch Haitinger und Ulrich und wurde, mit Lanthan belastet, von Auer von Welsbach hergestellt.

Weise mit Hilfe eines Bleiblockchens, an dem zwei kleine Messingschienen M befestigt waren, in einer Entfernung von 5 mm über der Ionisationskammer gehalten, wobei die direkte β -Strahlung des Präparats auf die Kammer durch das Blei praktisch wegabsorbiert wurde.

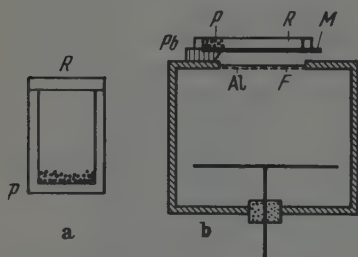


Fig. 9. Anordnung für die Actinon-Versuche.

P = Präparat.

R = Rähmchen aus Plexiglas.

F = Folie zum Abschluß der Kammer.

M = Messingschiene.

Die Ionisationskammer besaß diesmal oben eine kreisförmige Öffnung von 4 cm Durchmesser, die mit einer dünnen Folie (7 mm L. Ä.) und Aluminiumschaum verschlossen war. Die gesamte Absorption betrug somit zunächst 4,4 cm L. Ä., so daß sowohl die α -Strahlen des Actinium A sowie die des Actinon noch in die Kammer eindringen konnten. Die Primärausbeute wurde nun so bestimmt, daß eine Metallfolie unter das Präparat geschoben wurde, in der sich eine kleine Blendenöffnung (Durchmesser = 1 mm) befand, deren Lage verändert werden konnte.

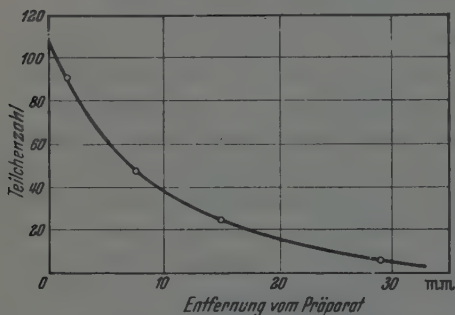


Fig. 10. Abnahme der Actinon-Konzentration mit zunehmender Entfernung vom Präparat

absinkt. Die gesamte Primärausbeute konnte durch Integration über die ganze Fläche der Präparatkapsel zu $2 \cdot 10^4$ Teilchen pro Sekunde (über 6 cm Reichweite) ermittelt werden.

Für die eigentlichen Versuche wurde die Kammeröffnung mit einer zusätzlichen Cellophanfolie von 2,2 cm L. Ä. bedeckt, so daß die gesamte Absorption 6,6 cm ($= R_{AcC'}$) betrug, wodurch sämtliche α -Strahlen von Actinon und seinen Folgeprodukten von der Kammer

Die Ionisationskammer besaß diesmal oben eine kreisförmige Öffnung von 4 cm Durchmesser, die mit einer dünnen Folie (7 mm L. Ä.) und Aluminiumschaum verschlossen war. Die gesamte Absorption betrug somit zunächst 4,4 cm L. Ä., so daß sowohl die α -Strahlen des Actinium A sowie die des Actinon noch in die Kammer eindringen konnten. Die Primärausbeute wurde nun so bestimmt, daß eine Metallfolie unter

In verschiedenen Entfernungen vom Präparat wurden Aufnahmen am Schleifenzillographen gemacht und jeweils die Teilchen über einer bestimmten Reichweite gezählt. Aus Fig. 10 ist ersichtlich, daß die Teilchenzahl, d. h. aber die Konzentration des Actinons, mit zunehmender Entfernung vom Präparat sehr rasch

abgehalten wurden. Es wurde nun folgendermaßen vorgegangen: Nach 10 min Aufnahmen am Schleifenzillographen wurde eine weitere Cellophanfolie unmittelbar unter das Präparat geschoben und auf diese Weise der „natürliche Effekt“ ebensolange registriert. Dies wurde mehrmals abwechselnd wiederholt, um kleine beispielsweise durch die Aktivität der Zimmerluft bedingte Schwankungen möglichst auszugleichen. Da bei der Dauer der Versuche im Actinonraum auch das Actinium B und C' längst im Gleichgewicht vorhanden waren, zeigte sich eine bemerkenswerte Zahl von β -Koinzidenzen, so daß nur α -Strahlen über 0,75 cm Restreichweite mit Sicherheit festgestellt werden konnten. Für diese ergab sich aber eine Differenz von etwa 2 Teilchen pro Minute zwischen dem „natürlichen Effekt“ und den Registrierungen mit der Absorption von 6,6 cm. Da ein so kleiner Effekt natürlich auch auf einer einfachen Verseuchung der Außenseite des Präparatbehälters beruhen konnte, stellten wir verschiedene Kontrollversuche an: Wir kehrten einerseits die Präparatkapsel um, so daß die obere Seite der Kammer zugekehrt wurde, andererseits deckten wir einmal die rechte, einmal die linke Präparathälfte ab. Im ersten Fall erhielten wir eine unveränderte Ausbeute, im zweiten Fall jeweils die Hälfte. Damit war also erwiesen, daß es sich tatsächlich um einen vom Actinon und seinen Folgeprodukten ausgehenden Effekt handelt. Durch Zusammenfassen der über den natürlichen Effekt vorhandenen Teilchen von 3 zu 3 mm Ausschlagsgröße erhielten wir eine Kurve, die bei einer Ionenmenge entsprechend 8,6 cm Reichweite abfiel und eine Einsenkung zeigte, die auf zwei Gruppen hindeutete. Die Reichweite ($\simeq R_{\text{Th C'}}$) ließ eine eventuelle Verseuchung des Actiniumpräparats durch ein Element der Thoriumreihe vermuten, was auf folgende Weise überprüft wurde: Wir deckten zuerst die dem Präparat nähere Hälfte des Actinonraumes durch eine Cellophanfolie gegen die Kammer ab und erhielten die Kurve Fig. 11a; dann ließen wir das 1. dem Präparat nahe Dritte der Kapsel frei und hielten die Strahlung des 2. und 3. Drittels von der Kammer ab (Fig. 11b).

Ergebnisse. Die Kurven sind offenbar folgendermaßen zu deuten: Im Falle a kommen entsprechend dem steilen Abfall der Actinonkonzentration (Fig. 10) nur wenige Prozent des Actinons zur Wirkung, während aus Thoron, dessen Halbwertszeit eine gleichmäßige Ausbreitung in der Kapsel gestattet, noch die Hälfte des Thorium C' zur Wirkung kommt. Im Falle b hingegen kommen 72 % Actinon zur Auswirkung, von Thoron aber nur ein Drittel. Wir erhalten also ein-

deutig zwei Gruppen: Thorium C' und eine neue Gruppe, die dem Actinon oder seinen Folgeprodukten zuzuschreiben ist¹⁾. Die Reichweite beträgt rund 8,0 cm, die entsprechende Energie 8,4 e-MV. Das Verhältnis der 8 cm-Strahlen zu den Actinium A-Strahlen ist ungefähr $5 \cdot 10^{-6}$. Über den zeitlichen Verlauf der neuen Strahlung konnten keine Versuche angestellt werden, wenn wir aber in Analogie zu den beiden anderen Zerfallsreihen annehmen, daß es sich um einen dualen Zerfall von $^{215}_{84}\text{AcA}$ handelt, müßten wir die 8 cm-Strahlung dem Isotop 215 des

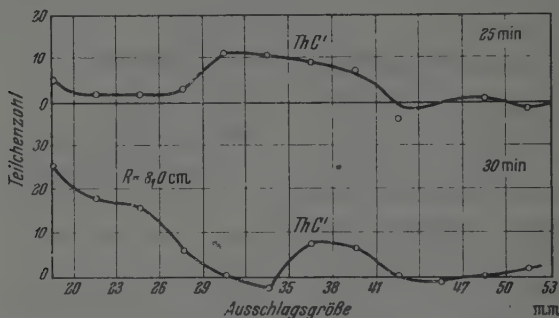


Fig. 11. Ausschlagsgrößen-Statistiken eines Actinon-Versuches. a) 1. Hälfte der Präparatkapsel abgedeckt (Thorium C'-Strahlung überwiegend). b) 2. und 3. Drittel der Präparatkapsel abgedeckt. (8.0 cm-Gruppe und Thorium C'.)

Elementes 85 zuordnen. Daß hierfür gewichtige Gründe sprechen, wird in der Diskussion gezeigt werden.

5. Wiederholung der Versuche von A. Leigh-Smith und W. Minder.

Vor einiger Zeit erschien eine Arbeit von A. Leigh-Smith und W. Minder, die sich mit der Existenz des Elementes 85 in der Thoriumfamilie beschäftigt. Die Versuche gingen von der Annahme aus, daß das Element 85 als Homolog des Jods leicht flüchtig ist und schon bei einer Temperatur von 180° von einem Kupferplättchen, das 20 min hindurch im Thoronstrom elektrisch aktiviert worden war, abdampft. Dem heißen Kupferplättchen wurde 10 min lang ein gekühlter Silberdraht entgegengestellt, auf dem das Element 85 sich kondensieren sollte. Dieser Draht wurde in die Wilson-Kammer gebracht und nach etwa 10 bis 20 min wurden in dem Gasraum der Kammer ab und zu

¹⁾ Im Falle b fällt die Thorium C'-Gruppe rascher gegen kleinere Ionenmengen ab, weil bei diesem Versuch durch Abdecken eines Teiles der Kammeröffnung eine geringere Reichweiteninhomogenität erreicht wurde.

Paare von α -Strahlen beobachtet, die manchmal auch noch von einem einzelnen β -Strahl begleitet waren. Die Verfasser deuteten ihre Beobachtung in folgender Weise: Aus ThA entsteht Element 85 durch β -Zerfall, welches seinerseits durch β -Zerfall in ein Emanationsisotop von der Massenzahl 216 übergeht. Die beiden beobachteten α -Strahlen sollten von diesem Isotop und von dem daraus entstehenden Isomer des ThC' ausgesandt werden, die beide als sehr kurzlebig angenommen werden.

Da diese Ergebnisse mit den unsrigen nicht übereinstimmen, bemühten wir uns, die Versuche so genau wie möglich zu reproduzieren. Ausgehend von 46 mg RdTh aktivierten wir ein Kupferplättchen (1×2 cm) im Thoronstrom (angelegte Spannung 440 Volt). Die Wirksamkeit dieser Methode wurde überprüft, indem die Aktivität des Plättchens in einem Elektrometer mit Topfanordnung festgestellt wurde. Das aktivierte Plättchen wurde auf den Boden eines Aluminiumschälchens gelegt, welches tief in Öl eingetaucht war. Die konstante Temperatur des Öls betrug 180° . Unmittelbar nach dem Einbringen in das Ölbad wurde dem Cu-Plättchen im Abstand von einigen mm zwecks besserer Ausbeute ein Ag-Streifchen (1×15 mm) an Stelle eines Drahtes gegenübergestellt, dessen eines Ende in einem dicken Cu-Draht (3 mm Durchmesser) eingeklemmt war, der in flüssige Luft tauchte. Die Expositionsdauer von 10 min wurde eingehalten. Beim Transport zur Ionisationskammer, die sich im Nebenhaus befand, wurde die Kühlung nicht unterbrochen; das Ag-Streifchen wurde mit der „aktivierten“ Seite auf die mit einer dünnen Folie (5 mm Luftäquivalent) verschlossene Ionisationskammer gelegt und über das Ganze wurde Cellophan luftdicht aufgekittet, so daß auch die Strahlung einer eventuell vom Silber abdiffundierten Emanation registriert werden mußte. Es wurde so rasch wie möglich gearbeitet, um jeden Verlust an Aktivität zu vermeiden. Die Beobachtungen konnten sofort nach Einbringen in die Ionisationskammer begonnen werden, sie wurden durch 36 Stunden stichprobenweise fortgesetzt. Diese Methode hat den großen Vorteil, daß alle ausgesandten α -Teilchen, soweit die geometrischen Verhältnisse es gestatten, zur Beobachtung gelangen, während das Zeitintervall, innerhalb dessen die Wilson-Kammer wirksam ist, immer nur Bruchteile von Sekunden ausmacht und die Zahl der Expansionen pro Minute beschränkt ist. Da Leigh-Smith und Minder angeben, daß sie in einigen Expansionen ein α -Teilchenpaar beobachten konnten, so kann man daraus

216, 215 des Elementes 85 zuzuordnen sind. Trägt man die gefundenen Zerfallsenergien bei diesen Massenzahlen ein, so zeigt sich, daß diese Punkte durch eine Kurve verbunden werden können, die gerade zwischen den Kurven mit den Ordnungszahlen 84 und 86 liegt und sich ausgezeichnet in die Schar fügt. Ebenso liegen die Punkte auf den Kurven der Neutronen-Protonen-Differenzen von 48, 46 und 45. Es scheint also wohl eindeutig erwiesen, daß diese Zuordnung richtig vorgenommen worden ist.

Eine andere Frage ist die der Entstehung dieser Kerne. Im Falle der Radiumreihe konnten wir zeigen, daß der Anstieg so erfolgt, als ob der neue Kern mit einer Halbwertszeit von wenigen Sekunden aus Radium A gebildet würde. Dies läßt sich in ausgezeichneter Weise durch einen bisher unbekannten β -Zerfall von Radium A deuten. Man kann indessen zeigen, daß auch noch eine andere Entstehung möglich wäre. Ein dualer Zerfall von Radon würde nämlich über den α -instabilen Kern $^{222}87$ ebenfalls zu $^{218}85$ führen. Aus dem Diagramm ersieht man, daß für $^{222}87$ genau dieselbe Zerfallsenergie wie für Radium A zu erwarten ist und damit auch dieselbe Halbwertszeit. Daraus geht aber hervor, daß der zeitliche Verlauf der neuen α -Aktivität in beiden Fällen genau derselbe sein muß, sowohl im Falle eines Anwachsens aus Radon als auch im Falle der elektrischen Abtrennung des aktiven Niederschlages, da in diesem Fall $^{222}87$ einfach mit Radium A zusammen abgetrennt würde. Aus dem vorliegenden experimentellen Material läßt sich also eine Entscheidung über die Entstehung nicht treffen. Sie muß weiteren, vor allem chemischen Versuchen vorbehalten bleiben.

Was nun die Thoriumreihe betrifft, so konnte hier die neue α -Strahlung wegen der kurzen Halbwertszeit von Thorium A nur in Gegenwart von Thoron beobachtet werden. In diesem Fall kommen daher erst recht die *beiden* den eben besprochenen analogen Entstehungsmöglichkeiten in Frage, doch eröffnet sich hier eine Möglichkeit, bereits physikalisch zwischen den beiden Alternativen zu entscheiden. Für den aus Thoron entstehenden Kern $^{87}220$ ergibt sich nämlich aus dem Diagramm eine Zerfallsenergie von $\sim 7,2$ e-MV. Dies entspricht einer α -Reichweite von 6,1 cm, also 4 mm größer als die Thorium A-Reichweite. Eine solche α -Strahlung kann noch erfaßt werden. Unsere bisherigen Versuche lassen nur deshalb noch keinen endgültigen Schluß zu, weil einerseits die verwendete Vorabsorption etwas größer als unbedingt notwendig war, so daß für die fragliche Strahlung nur 2 bis 3 mm Restreichweite blieben, andererseits die Verstärkung aber nicht

so eingestellt war, daß eine so kurze Strahlung sich von der Unruhe noch deutlich abgehoben hätte. Entsprechende Versuche sollen aber demnächst durchgeführt werden.

Für den Fall der Actiniumreihe gilt grundsätzlich dasselbe wie für die Thoriumreihe. Sollte die Abzweigung tatsächlich von Actinon ausgehend über 87^{219} führen, so wäre noch eine α -Strahlung, die um etwa 6 mm über die Actinium A-Strahlen hinausreicht, zu erwarten. Die entsprechenden Ausschläge aber fallen bei unseren Versuchen in den Bereich der β -Koinzidenzen und konnten daher nicht beobachtet werden. Das zur Verfügung stehende Actiniumpräparat aber ist insbesondere in Anbetracht des kleinen Abzweignungsverhältnisses zu schwach, um die Versuchsdauer wie bei den anderen Zerfallsreihen auf die Zeit zu beschränken, in der die Actinium B- β -Strahlung noch kaum wirksam ist.

Über die Wahrscheinlichkeit eines β -Zerfalls, sowohl bei den Emanationen als auch bei den A-Produkten lassen sich noch einige allgemeine Bemerkungen machen. In der zuerst von Euler benutzten Darstellung der Bindungsenergien der natürlichen radioaktiven Kerne als Funktion des Neutronenüberschusses befinden sich die β -aktiven Kerne in einem zusammenhängenden Gebiet¹⁾. Die Abgrenzung gegenüber dem Gebiet der β -stabilen Kerne bildet für Kerne gerader Protonen- und gerader Neutronenzahlen ein bestimmter Kurvenzug und ein nahezu parallel dazu verschobener für die Kerne mit ungerader Protonen- und gerader Neutronenzahl. Die beiden Kurvenzüge könnten als gerade Linien durchgezogen werden, falls die A-Produkte und Radon und Actinon (Thoron liegt gerade an der Grenze) ebenfalls als β -instabil anzusprechen wären. Es besteht also für alle 5 bzw. 6 Kerne eine gewisse Wahrscheinlichkeit für den β -Zerfall, die A-Produkte liegen allerdings noch tiefer im β -instabilen Gebiet als die Emanationen. Möglicherweise entsteht also das Element 85 über die *beiden* besprochenen Wege, wenn wahrscheinlich auch *vorwiegend* aus den A-Produkten.

L. A. Turner²⁾ hat über die β -Stabilität der schweren Kerne Betrachtungen angestellt. Aus dem schwersten stabilen Isotop eines Elementes leitet er die Instabilität der noch schwereren ab. Während dies qualitativ wohl vermutlich zutrifft, kann man leicht zeigen, daß seine quantitativen Schlüsse bezüglich der Halbwertszeiten und die

¹⁾ J. Schintlmeister, Österr. Chemiker-Zeitung Nr. 17, 1938, Nr. 9/12, 1943. — ²⁾ L. A. Turner, Phys. Rev. 58, 181, 1940.

daraus abgeleiteten Abzweignungsverhältnisse auf einem Irrtum beruhen: β -Strahler von gleichem y ($= A - 3Z + 50$) haben durchaus nicht Halbwertszeiten, die sich auf einer Kurve anordnen lassen, so daß jede Interpolation sinnlos ist¹⁾.

2. Die Energiebilanzen.

Die α -Umwandlung der drei Isotope 218, 216 und 215 des Elementes 85 führt zu bereits bekannten Kernen, nämlich den C-Produkten der drei radioaktiven Familien. Sei es nun, daß wir von den A-Produkten, sei es, daß wir von den Emanationen ausgehen, auf jeden Fall liegen jetzt (analog den Verzweigungen zwischen den C- und D-Produkten) zwei Wege vor, auf denen die C-Kerne erreicht werden können und es läßt sich ein Vergleich anstellen zwischen den Gesamtenergien, die auf jedem der einzelnen Wege frei werden.

a) Die Radiumreihe. In Fig. 13 ist das von Radium A ausgehende Zerfallsschema angedeutet. Beim Zerfall über Radium B ergibt sich die gesamte Zerfallsenergie durch die Summe aus der α -Zerfallsenergie von Radium A, der Maximalenergie des β -Kontinuums von Radium B und der γ -Energie, die der Anregung entspricht, in der sich der Radium C-Kern unmittelbar nach dem β -Zerfall befindet. Nach dem von

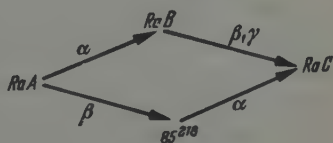


Fig. 13.

Gamow²⁾ u. a. aufgestellten Schema beträgt diese Anregung 0,35 e-MV bei dem β -Übergang mit der Maximalenergie von 0,65 e-MV. Die α -Zerfallsenergie von Radium A beträgt 6,11 e-MV, so daß sich für die Summe 7,11 e-MV ergeben. Diesem Betrag stehen bei dem Zerfall über 85^{218} folgende Größen gegenüber: Die α -Zerfallsenergie von 85^{218} von 6,76 e-MV und die Energie des β -Zerfalls von Radium A. Über diese ist nun direkt experimentell bisher nichts bekannt. Aus der zuerst von Sargent aufgestellten Beziehung zwischen Halbwertszeit und maximaler Energie des β -Kontinuums läßt sich indessen darüber doch etwas aussagen. Setzt man voraus, daß im Falle des Radium A ein

¹⁾ Man kann dies beispielsweise gleich an den radioaktiven Elementen anschließenden Ordnungszahlen 72 bis 80 mit $y = 15$ zeigen; die entsprechenden Kerne Hf_{72}^{181} , W_{74}^{187} , Os_{76}^{193} , Pt_{78}^{199} , Hg_{80}^{205} haben die Halbwertszeiten: 55^d, 24^h, 17^d, 27^{min}, (25^h). — ²⁾ G. Gamow, Structure of Atomic Nuclei, S. 152. Oxford 1937.

sogenannter „erlaubter“ Übergang vorliegt und interpoliert man auf der entsprechenden Sargentkurve für $T = 162$ Stunden ($= \beta$ -Halbwertszeit von Radium A), so erhält man eine maximale Energie der β -Strahlen von etwa 0,35 e-MV. Damit ergibt sich für die Summe über diesen Zerfallsweg ebenfalls 7,11 e-MV in Übereinstimmung mit dem oben erhaltenen Wert. Die Annahme, daß der Übergang ein „verbotener“ ist, würde für die β -Energie 1,6 . . e-MV erfordern, ein Wert, der die Summe über diesen Weg bedeutend größer ergeben würde als beim Zerfall über Radium B.

Betrachtet man hingegen die Abzweigung von Radon aus, so erhält man als Energiesumme über Radium A und Radium B 12,71 e-MV, während über 87^{222} und 85^{218} die Summe der beiden α -Zerfallsenergien allein ohne Berücksichtigung der β -Energie von Radon bereits 12,87 e-MV betragen, so daß dieser Weg energetisch nicht möglich erscheint. Daß dieses Argument aber möglicherweise doch keinen endgültigen Schluß zuläßt, wird weiter unten aus den Überlegungen in der Thoriumreihe hervorgehen.

b) *Die Thoriumreihe.* Wir betrachten das analoge Zerfallsschema zu Fig. 13. Die Energiesumme über Thorium B setzt sich zusammen aus der α -Zerfallsenergie von Thorium A ($= 6,90$ e-MV), der maximalen β -Energie von Thorium B und der γ -Energie entsprechend der Anregung des Thorium C-Kerns nach der β -Umwandlung. Die letzte Bestimmung der β -Energie wurde von Arnoult¹⁾ durchgeführt und ergab den Wert 0,36 in guter Übereinstimmung mit früheren Bestimmungen (die Extrapolation nach Uhlenbeck und Konopinski würde 0,436 e-MV ergeben). Die dazugehörige γ -Anregung beträgt 0,24 e-MV²⁾. Als Summe der Zerfallsenergie über Thorium B erhält man demnach 7,57 e-MV. Wenn man hingegen den Zerfall über 85^{216} betrachtet, so beträgt dort die α -Zerfallsenergie dieses Kerns allein bereits 7,72 e-MV, so daß sich nichts erübrigt für die β -Energie von Thorium A. Für diese läßt sich wie oben ein bestimmter Wert voraussagen, wenn man die Sargentbeziehung zu Hilfe nimmt. Unter der Voraussetzung, daß 85^{216} ausschließlich aus Thorium A entsteht, konnte aus dem Abzweignungsverhältnis die β -Halbwertszeit von Thorium A mit 19 min berechnet werden, woraus sich nach der Sargentbeziehung durch Interpolation eine β -Energie von 1,0 e-MV ergibt. Es liegt somit eine Differenz

¹⁾ R. Arnoult, C. R. 206, 184, 1938. — ²⁾ G. Gamow, Structure of Atomic Nuclei, S. 152, Oxford 1937.

von 1,15 e-MV vor¹⁾. Nimmt man an, daß 85^{216} auch teilweise von Radon ausgehend aus $^{220}87$ entsteht, so verringert sich zwar der Fehlbetrag, die Energiebilanz über den zweiten Weg sieht aber noch weniger annehmbar aus: Die Summe der beiden α -Strahlenenergien von $^{220}87$ (aus dem Diagramm entnommen) und $^{216}85$ beträgt nämlich bereits 14,9 e-MV, während die α -Energie von Thoron und Thorium A sowie die β - und γ -Energien von Thorium B insgesamt nur 14 e-MV ausmachen. Ohne Berücksichtigung der β -Energie von Thoron ergibt sich hier also schon ein Fehlbetrag von 1 e-MV. Die Abzweigung von Thoron bietet also keineswegs einen Ausweg.

Wie ist nun der Fehlbetrag von 1,15 e-MV zu erklären? Eine Möglichkeit scheinen die metastabilen Zustände der Kerne zu bieten: Es wäre denkbar, daß der aus Thorium B entstandene Thorium C-Kern sich nicht im Grundzustand, sondern einem metastabilen Anregungszustand befindet, von dem der Übergang in den Grundzustand so hoch „verboten“ ist, daß in der überwiegenden Zahl der Fälle der weitere α - oder β -Zerfall diesem Übergang zuvorkommt. Bei der α -Umwandlung von 85^{216} hingegen entstünde der Thorium C-Kern im Grundzustand. Es würde also ein Fall von Isomerie vorliegen, ähnlich wie bei $Ux_2 \rightarrow Uz^2$), mit dem Unterschied allerdings, daß es sich hier um einen wesentlich höher angeregten Zustand (1,1 e-MV) handelt. Nach der Weizsäckerschen Theorie³⁾ hängt die Halbwertszeit eines solchen metastabilen Zustandes von der Anregungsenergie und der Spindifferenz ab. Die α - β -Halbwertszeit von Thorium C beträgt 1 Stunde, man müßte daher für die Halbwertszeit des γ -Übergangs mindestens mehrere Stunden fordern, damit er gegenüber dem α - und β -Zerfall nicht ins Gewicht fällt. Es fragt sich nun, wie groß die Spindifferenz zu erwarten ist und ob sie ausreicht für eine so große Lebensdauer des angeregten Zustandes. Nach der Arbeit von Koyenuma⁴⁾ würde dafür bei etwa 1 e-MV Anregung eine Spindifferenz von 4 bis 5 ausreichen. Nun hat Gamow⁵⁾ und in verbesserter Form Oppenheimer⁶⁾ Termschemata für die Kerne der Thoriumreihe aufgestellt

¹⁾ Wenn auch die maximalen β -Energien wegen der experimentellen Schwierigkeiten nicht sehr genau bekannt sind, so ist doch besonders im Falle des Thorium B kaum anzunehmen, daß der Wert um einen so großen Betrag falsch ist. — ²⁾ N. Feather, E. Bretscher u. J. V. Dunworth, Proc. Roy. Soc. London (A) 165, 530, 1938. — ³⁾ C. F. v. Weizsäcker, Naturw. 24, 813, 1936. — ⁴⁾ N. Koyenuma, ZS. f. Phys. 117, 358, 1941. — ⁵⁾ G. Gamow, Proc. Roy. Soc. London (A) 146, 217, 1934. — ⁶⁾ F. Oppenheimer, Cambridge Proc. 32, 328, 1936.

und den einzelnen Niveaus Spins zugewiesen. Demnach würde der Thorium C-Kern nach der β -Umwandlung aus Thorium B den Spin 2 besitzen. Dies wäre nach unserer Deutung der Spin eines angeregten Zustandes. Der Grundzustand müßte einen um 4 bis 5 Einheiten größeren Spin haben, also etwa 6–7. Dieser Wert erscheint durchaus nicht unwahrscheinlich: Im Fall von Thorium C handelt es sich nämlich um einen Kern von ungerader Protonen- und ungerader Neutronenzahl¹⁾. Diese Kerne sind bekanntlich außerordentlich selten unter den stabilen, außer vier der leichtesten Kerne ist nur noch Cassiopeium (Cp^{276}) bekannt mit dem ungewöhnlich hohen Spin von mindestens 7²⁾. Da auch der Kern 85^{216} demselben Typus angehört, wäre es sehr gut denkbar, daß die α -Umwandlung dieses Kerns zum Grundzustand von Thorium C führt mit hohen Spins in beiden Fällen, während der Übergang aus Thorium B, der als Kern vom Typus (gerade, gerade) wohl den Spin 0 hat, der Übergang so „hoch verboten“ ist, daß die Umwandlung in einen angeregten Zustand vom Spin 2 leichter erfolgt.

c) *Die Actiniumreihe.* In diesem Fall liegen folgende Werte vor: Die α -Zerfallsenergie von Actinium A beträgt 7,51 e-MV; für den zum „Grund“-zustand von Actinium C führenden β -Zerfall von Actinium B ergab eine sehr sorgfältige Untersuchung von Sargent³⁾ eine maximale Energie von 1,39 e-MV⁴⁾. Die Summe ergibt also 8,90 e-MV. Dem steht die α -Zerfallsenergie von 85^{216} mit 8,4 e-MV und die unbekannte β -Energie von Actinium A gegenüber. Für diese läßt sich wieder mit Hilfe der Sargent-Beziehung („erlaubter“ Übergang) aus dem Abzweignungsverhältnis bzw. der daraus berechneten β -Zerfallskonstante von Actinium A ein Wert von etwa 1,5 e-MV ableiten. Damit ergibt sich für die gesamte Zerfallsenergie von Actinium A bis Actinium C über 85^{216} ein Betrag von 9,9 e-MV, also etwa 1,0 e-MV mehr als über den anderen Zerfallsweg berechnet scheinbar zur Verfügung stehen. Die Annahme, daß die Abzweigung bereits bei Actinon stattfindet, bietet hier genau so wie bei Thoron keinen Ausweg, da sich ebenfalls bereits bei der Summe der α -Strahlen ein Fehlbetrag ergibt, ohne Berücksichtigung der β -Zerfallsenergie von Actinon. Grundsätzlich kommt hier dieselbe Lösung durch Isomerie wie bei Thorium C in Frage, doch kann darüber heute noch keine Entscheidung getroffen werden.

¹⁾ J. Mattauch, ZS. f. Phys. 117, 246, 1941. — ²⁾ H. Schüler, H. Gollnow, ZS. f. Phys. 113, 1, 1939, hat darauf hingewiesen, daß bei Kernen vom Typus (ungerade, ungerade) besonders häufig Isomerien aufzutreten scheinen. — ³⁾ B. W. Sargent, Canad. Journ. Res. 17, 82, 1939. — ⁴⁾ J. Surugue, C. R. 212, 337, 1941.

Zusammenfassung.

1. Es konnte gezeigt werden, daß eine Abweichung vom theoretischen Anstieg der weichen β -Strahlung der kurzlebigen Folgeprodukte der Radiumemanation innerhalb der erreichbaren Meßgenauigkeit nicht auftritt und somit eine β -Strahlung des Radium A in der von Minder behaupteten Größenordnung nicht vorhanden ist. Es kommt bestenfalls eine Abzweigung unter $8 \cdot 10^{-4}$ in Frage.

2. Radium A bzw. Emanationspräparate wurden gleich nach der Herstellung mittels einer Ionisationskammer, angeschlossen an ein vierstufiges Röhrenelektrometer und Schleifenoszillographen, auf α -Strahlen hin untersucht, die über die Reichweite des Radium A hinausreichen. Es wurde eine neue Gruppe von α -Strahlen von 5,53 cm Reichweite gefunden, die abgesehen von einer kleinen Verzögerung von wenigen Sekunden denselben zeitlichen Verlauf nimmt wie Radium A. Sie tritt in einem Verhältnis von $3,1 \cdot 10^{-4}$ zur Radium A-Strahlung auf.

3. Analoge Versuche mit Thoriumemanation ergaben eine Strahlung von 6,84 cm, die mit der Halbwertszeit von Thoron abfiel. Das Verhältnis zur Thorium A-Strahlung betrug $1,3 \cdot 10^{-4}$.

4. Versuche mit Actiniumemanation zeigten in einem Verhältnis von $5 \cdot 10^{-6}$ zur Actinium A-Strahlung eine neue Gruppe von α -Strahlen von 8,0 cm Reichweite, deren zeitlicher Verlauf nicht näher untersucht werden konnte.

5. Die Ergebnisse werden folgendermaßen gedeutet: Eine β -Umwandlung von Radium A bzw. Thorium A und Actinium A würde zu dem Isotopen 218 bzw. 216 und 215 des Elementes 85 führen. Trägt man die von uns gefundenen α -Zerfallsenergien in das Diagramm ein, das die Zerfallsenergien aller bisher bekannter α -Strahler als Funktion der Massenzahlen darstellt, so zeigt sich, daß die drei Werte auf einer Kurve liegen, die ausgezeichnet zwischen die beiden Kurven mit den Ordnungszahlen 84 und 86 fällt, sowie auf den Kurven mit den Neutronen-Protonen-Differenzen 48, 46 und 45. Auf die Möglichkeit der Entstehung der drei neuen Isotope über das Element 87 durch einen β -Zerfall der Emanationen wird hingewiesen.

6. Die Energiebilanzen werden eingehend besprochen. Während für die Radiumreihe sehr gute Übereinstimmung besteht, ergeben sich für die Thorium- und Actiniumreihe Differenzen, für die eine Erklärung in dem Auftreten isomerer Kerne vorgeschlagen wird.

7. Die von A. Leigh-Smith und W. Minder angestellten Versuche, das Element 85 in der Thoriumreihe nachzuweisen, wurden wiederholt, doch konnten die Ergebnisse nicht bestätigt werden.

Herrn Prof. Dr. O. Erbacher (Berlin-Dahlem) danken wir herzlich für die freundliche Überlassung des hochemanierenden Radiothorpräparats. Ebenso sind wir den Treibacher Chemischen Werken, insbesondere Herrn Dr. O. Haas, sehr zu Dank verpflichtet für die leihweise Überlassung des Radiothorpräparats von 46 mg, das zur Wiederholung der Versuche von A. Leigh-Smith und W. Minder verwendet wurde.

¹⁾ H. Hulubei u. Y. Cauchois, C. R. 209, 39, 1939.

Wien, Institut für Radiumforschung, im Januar 1944.

Über die Emissionszentren der Sekundärelektronenemission von aufgedampften Alkalicarbonat-Schichten.

Von R. Suhrmann und W. Berger¹⁾ in Breslau.

Mit 26 Abbildungen. (Eingegangen am 16. April 1944.)

Die Carbonate der Alkalimetalle Li, Na, K und Cs werden im Hochvakuum verdampft und auf einer durch Verdampfen erhaltenen Ag-Unterlage niedergeschlagen. Die Sekundäremission dieser Niederschläge wird ermittelt a) bei zunehmender Schichtdicke, b) nach Einwirkung von Sauerstoff, c) nach Einwirkung des gleichen oder eines anderen Alkalimetalls. — Die Versuche zeigen, daß die hohe Sekundäremission aufgedampfter Carbonatschichten auf die beim Aufdampfen eingelagerten Alkalimetallatome zurückzuführen ist. Werden diese durch Erhitzen entfernt oder durch Einwirkung von Sauerstoff oxydiert, so sinkt die Sekundärelektronenausbeute. Durch Einwirken von Alkalimetall auf so behandelte Carbonatschichten kann die Ausbeute wieder erhöht werden, und zwar durch das leichter ionisierbare Cs stärker als durch Li. — Der Einfluß der eingelagerten Alkaliatome auf den Mechanismus der Sekundäremission wird besprochen.

1. Aufgabenstellung.

Im Gegensatz zu den reinen Metallen zeigen einige Verbindungen der Alkali- und Erdalkalimetalle eine verhältnismäßig hohe Sekundärelektronenausbeute, die sie für technische Zwecke geeignet erscheinen läßt. Zu diesen Verbindungen gehören Oxyde mit eingebauten Atomen geringer Ionisierungsspannung²⁾, wie Cs_2O mit Cs, sowie $\text{BeO}^3)$ und Na_2O -, K_2O -, Cs_2O -Oberflächen, die durch Oxydation der betreffenden Metalle hergestellt wurden⁴⁾, ferner Alkalihalogenuide⁵⁾, die man im Hochvakuum von einem Wolframdraht aus verdampfte. Die Beobachter führen die hohe Ausbeute im allgemeinen auf die betreffende Verbindung selbst zurück. Die Quelle der Sekundärelektronen sind nach der Ansicht von Bruining und de Boer⁶⁾, Morgulis⁶⁾, Maurer⁷⁾ u. a. die Gitterbausteine. Durch eingelagerte Metallatome soll lediglich die Leitfähigkeit der Verbindung erhöht und damit die Elektronennachlieferung verbessert werden.

¹⁾ Vgl. auch die Dissertation von W. Berger, Techn. Hochschule Breslau, Mai 1942. — ²⁾ R. Suhrmann u. H. Csesch, D. R. P. 658525. Priorität 21. März 1928. — ³⁾ R. Kollath, Ann. d. Phys. 33, 285, 1938. — ⁴⁾ H. Mahl, Jahrb. d. AEG-Forschung 6, 33, 1939. — ⁵⁾ H. Bruining, Sekundärelektronenemission fester Körper. Berlin 1942. — ⁶⁾ N. Morgulis, Journ. techn. Phys. 9, 853, 1939. — ⁷⁾ G. Maurer, ZS. f. Phys. 118, 122, 1941.

Wäre diese Auffassung zutreffend, so kämen als Spender der Sekundärelektronen die Anionen in Betracht, man sollte also bei Verbindungen desselben Anions mit verschiedenen ähnlich sich verhaltenden Kationen, z. B. bei verschiedenen Alkalioxyden ähnliche Ausbeutewerte erhalten. Nach den Versuchen von Mahl ist dies jedoch nicht der Fall, es ist vielmehr eine wesentliche *Zunahme* der Emission von Na_2O über K_2O zu Cs_2O festzustellen. Auf Grund dieser Versuche und eigener Beobachtungen war die Vermutung aufgestellt worden¹⁾, daß eingelagerte Alkaliatome die Sekundäremission einer Verbindung infolge ihrer leichten Ionisierbarkeit erhöhen. Diese Ansicht wird aber durch die Versuche von Mahl nicht eindeutig bestätigt, denn die Ausbeuten für Na_2O und K_2O liegen so niedrig (3 bis 3,3), daß man die beobachtete Reihenfolge auch der zunehmenden Oxydierbarkeit zuschreiben könnte, indem man annimmt, daß die Na-Schicht weniger stark durchoxydiert war als die K- und die Cs-Schicht.

Um die Frage nach dem Ursprung der hohen Sekundärelektronenausbeute der Alkaliverbindungen zu klären, war es daher wünschenswert, Verbindungen mit einem anderen Anion als den bisher verwendeten zu untersuchen und bei der Herstellung der Prallelektroden nicht von den Metallen oder durch Alkalimetalle reduzierbaren Verbindungen anderer Metalle wie Ag_2O oder Ag_2S auszugehen, sondern die Alkalimetall-Verbindung selbst aufzudampfen und sie dann mit Alkaliatomen zu beladen. Besonders überzeugend mußten die Versuche sein, wenn die betreffende Verbindung nicht mit einem arteigenen, sondern einem fremden Alkalimetall beladen wurde, z. B. eine Li-Verbindung mit Cs-Atomen oder eine Cs-Verbindung mit Li-Atomen.

Als besonders geeignet für diesen Zweck erschienen die Carbonate, die sich aus einer Wolframspirale heraus gut verdampfen lassen. Wie später festgestellt wurde, werden hierbei Spuren des Alkalimetalls frei, die sich lichtelektrisch nachweisen lassen. Sind diese nun die Ursache der hohen Sekundärelektronenausbeute aufgedampfter Carbonatschichten, so muß man den Ausbeutefaktor solcher Schichten herabsetzen können, indem man das Alkalimetall durch zeitweises Erwärmen herausdampft, oder durch Erwärmen in Sauerstoff oxydiert. Die so behandelte Schicht besteht dann lediglich aus Alkalicarbonat mit einigen Promille oder Prozent Alkalioxyd. Läßt man nun hierauf Alkalimetalldämpfe einwirken, so sind die beobachteten Änderungen

¹⁾ R. Suhrmann u. W. Kundt, Naturwiss. 27, 707, 1939.

der Sekundäremission offensichtlich auf die im Innern und an der Oberfläche adsorbierten Alkaliatome zurückzuführen. In dieser Weise wurden die Systeme $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{—Li}$, $\text{Cs}_2\text{CO}_3\text{—Li}$, $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{—K}$, $\text{K}_2\text{CO}_3\text{—K}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{—K}$, $\text{Cs}_2\text{CO}_3\text{—Cs}$, $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{—Cs}$ untersucht.

2. Versuchsanordnung.

Das in Fig. 1 schematisch abgebildete Untersuchungsgefäß aus Hartglas enthielt weder Kittstellen noch Schliffe. Im unteren Ansatz befand sich der Primärstrahler, der aus einer Wolframdraht-Glühkathode (0,1 mm Drahtdurchmesser) und den aus Nickelblech hergestellten Blenden B_1 und B_2 bestand. Die Blendenöffnungen hatten 8 und 3,5 mm Durchmesser. Der obere Ansatz trug die Prallelektrode P , eine Nickelplatte, die von rückwärts durch die Wolframspirale D durch Strahlung und Elektronenbombardement erhitzt werden konnte. Ein an P angebrachtes Kupferkonstantan-Thermoelement mit den Zuführungen F diente zur Temperaturmessung und als Stromzuführung. Zwei seitliche Ansätze enthielten die Wolframwendeln E_1 und E_2 , die zum Aufdampfen von Silber bzw. eines Alkalicarbonats verwendet wurden. Die aufgedampfte Ag-Schicht bildete auf P die Unterlage des Salzes und auf der Glaswandung die Saugelektrode mit den beiden Zuführungen A . Von G aus konnte man Alkalimetall auf P aufdampfen. Das vorher mehrfach destillierte Alkalimetall befand sich in einer abgeschmolzenen Ampulle mit Zerstümmerungsventil. Der hierfür benötigte Eisenkern war in Quarz eingeschmolzen. Die Elektroden und ihre Zuführungen bestanden aus vakuumgeschmolzenem Nickel, die Einschmelzungen aus Wolframdraht.

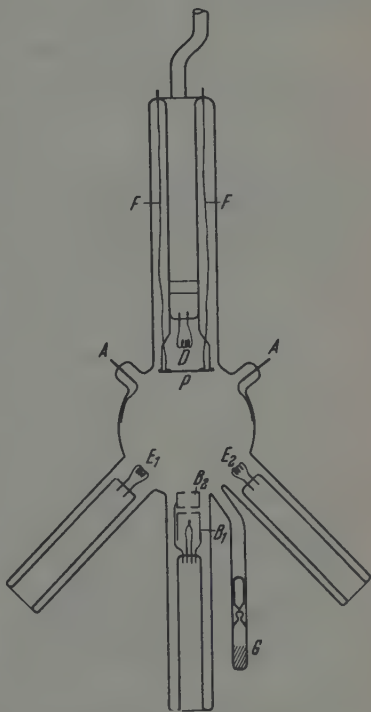


Fig. 1. Untersuchungsgefäß.

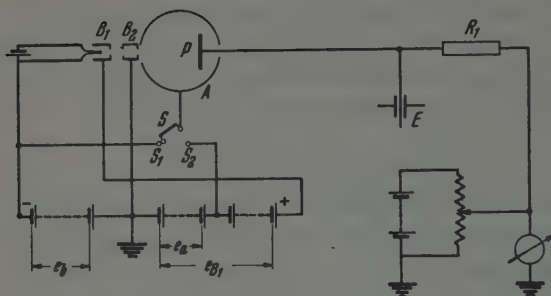
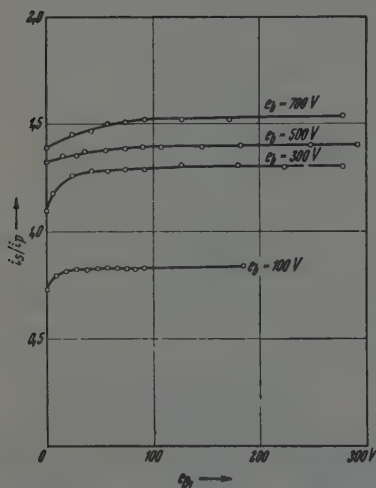
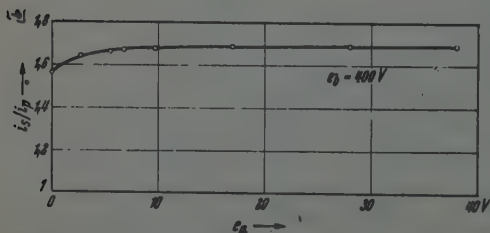


Fig. 2. Schaltungsakizze.

Fig. 3. Ausbeutefaktor i_s/i_p einer Ag-Schicht als Funktion der Spannung der Blende B_1 bei verschiedenen Beschleunigungsspannungen in verschiedenen Versuchsreihen.Fig. 4. Ausbeutefaktor i_s/i_p einer Ag-Schicht als Funktion der Saugspannung.

Für einige Messungen, bei denen Caesium aufgedampft wurde, verwendeten wir ein Untersuchungsgefäß, bei dem die Aufdampfspiralen E_1 und E_2 von oben zugeführt waren, so

daß die ganze Zelle in flüssige Luft eingetaucht werden konnte.

Die Anordnung zur Messung des Primärstroms i_p und der Differenz von i_p und dem Sekundärstrom i_s ist in Fig. 2 dargestellt. Zur Ermittlung von i_p wurde der Schalter S in die Stellung S_1 gebracht; zur Bestimmung von $i_p - i_s$ bzw. $i_s - i_p$ in die Stellung S_2 . Als Maß der Elektronenströme diene der Spannungsabfall am Hochohmwiderstand R_1 (10^5 bis $10^6 \Omega$), der mit dem Fadenelektrometer E nach der Kompensations-Nullmethode gemessen wurde. P befand sich also während der Messung, ebenso wie B_2 , auf Erdpotential. Die Größenordnung des Primärstromes betrug 10^{-6} bis 10^{-7} Amp.

Zur Ermittlung des für die Konzentrierung des Elektronenstrahls erforderlichen Potentials e_{B_1} von B_1 wurde bei der

als Unterlage dienenden Ag-Schicht i_s/i_p als Funktion von e_{B_1} bei verschiedenen Beschleunigungsspannungen bestimmt. Fig. 3 gibt einige Eichkurven wieder, wie sie bei der Benutzung neuer Primärelektronenkanonen erhalten und nach jedem neuen Zusammenbau der Zelle nachgeprüft wurden. Wie man erkennt, bleibt der Ausbeutefaktor zwischen 100 und 200 Volt praktisch konstant. In Fig. 4 ist die Abhängigkeit des Faktors vom Potential der Saug-elektrode dargestellt. Ein konstanter Wert wird von 17 Volt an erreicht.

3. Ausführung der Messungen und Untersuchungsergebnisse.

Nach jedem neuen Zusammenbau wurde das ganze Untersuchungsgefäß im elektrischen Ofen bei 400° C an der Hochvakuumapparatur ausgeheizt. Die Zelle verblieb dann an der in Dauerbetrieb befindlichen Apparatur, so daß alle Messungen bei Klebvakuum ausgeführt wurden.

Zunächst wurde die Ausbeute als Funktion des Beschleunigungspotentials (Ausbeutekurve) der als Unterlage dienenden, zuerst aufgedampften Ag-Schicht ge-

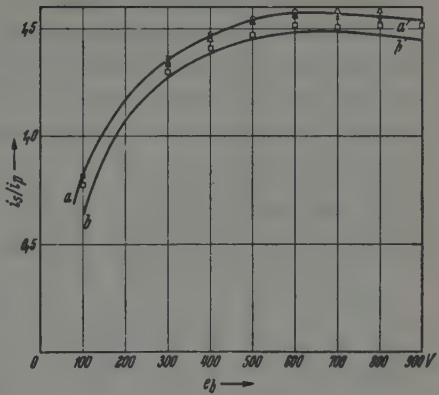


Fig. 5. Meßpunkte: Ausbeutefaktor i_s/i_p verschiedener kompakter Ag-Schichten. Ausgezogene Kurven: Messungsergebnisse von Bruining und de Boer (a) und Warnecke (b).

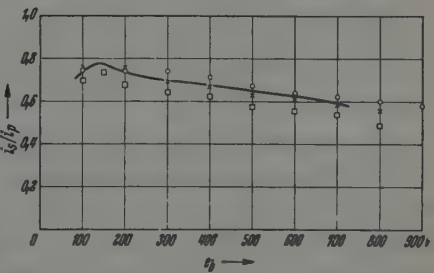


Fig. 6. Meßpunkte: Ausbeutefaktor i_s/i_p dreier kompakter K-Schichten. Ausgezogene Kurve: Messungsergebnis von Mahl.

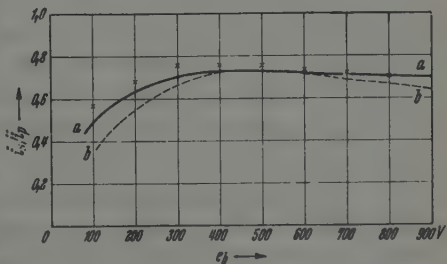


Fig. 7. Meßpunkte: Ausbeutefaktor i_s/i_p einer kompakten Ca-Schicht. Ausgezogene Kurven: Messungsergebnisse von Bruining und de Boer (a) und Mahl (b).

wenig die bei verschiedenen Versuchen erhaltenen Werte voneinander und von den Kurven anderer Autoren^{1,2)} abweichen. Da bei einigen späteren Versuchen kompakte K- und Cs-Schichten aufgedampft wurden, sind auch deren Ausbeutewerte zusammen mit den Kurven anderer Autoren^{1,3)} in Fig. 6 und 7 eingezeichnet. Auch hier ist die Übereinstimmung sehr gut.

a) *Abhängigkeit der Ausbeute von der Schichtdicke des Carbonats.* Die Höhe der Ausbeute der auf die Ag-Oberfläche aufgetragenen

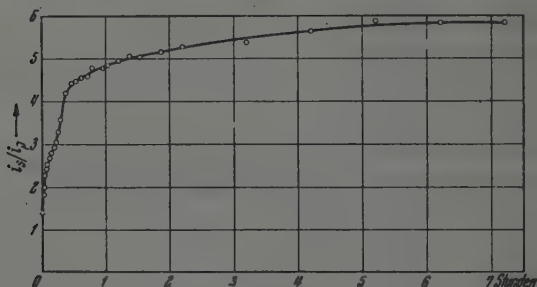


Fig. 8. Anstieg der Sekundärelektronenausbeute einer K_2CO_3 -Schicht bei $e_f = 400$ Volt mit zunehmender Aufdampfzeit.

Carbonatschichten hängt von der jeweiligen Schichtdicke des Carbonats ab. Wie Fig. 8 und 9 zeigen, steigt die Ausbeute in der Nähe des Maximums mit zunehmender Schichtdicke zunächst schnell, dann langsamer an und wird schließlich unabhängig von der Dicke der K_2CO_3 -Schicht. Das systematische Anwachsen der Ausbeute läßt gleichzeitig erkennen, daß Polarisationserscheinungen in den Schichten nicht aufgetreten sind, daß also die Leitfähigkeit durchaus ausreichte, um die Elektronen nachzuliefern. Dies ergibt sich auch aus dem Längswiderstand, der an solchen auf Glas aufgedampften Carbonatschichten gemessen wurde. So betrug z. B. der Widerstand zwischen zwei im Abstand von 1 cm befindlichen Elektroden $10^9 \Omega$ bei einer Schichtdicke von etwa 10^{-4} cm. Der Querwiderstand der Schicht war also bei einer Fläche von 1 cm^2 nur 10Ω .

Das Ausbeutemaximum, das bei der Ag-Schicht bei 700 Volt liegt, ist schon bei der ersten Carbonatschicht nach 400 Volt verschoben, obwohl der Ausbeutefaktor nur 1,87 beträgt. Die Lage des Maximums

¹⁾ H. Bruining u. J. H. de Boer, *Physica* 5, 17, 1938. — ²⁾ R. Warnecke, *Journ. d. Phys. et le Rad.* 7, 270, 1936. — ³⁾ H. Mahl, l. c.

bleibt nun unverändert, selbst nachdem die Ausbeute auf 5,7 angewachsen ist (Fig. 9). Bereits bei der ersten Carbonatschicht überwiegen also die in dieser erzeugten Sekundärelektronen gegenüber den in der Silberunterlage ausgelöst. Steigert man die Schichtdicke zu Anfang noch vorsichtiger, wie dies in Fig. 10 bei Li_2CO_3 geschehen ist, so erkennt man, daß die Ausbeute mit anwachsender Schichtdicke anfangs bei kleinen Primärenergien stärker zunimmt als bei großen und daß sich das Maximum hierbei sehr schnell nach der endgültigen Lage bei ebenfalls etwa 400 Volt verschiebt. Späterhin nimmt die Ausbeute wie bei den K_2CO_3 -Schichten in Fig. 9 mit wachsender Schichtdicke für kleine Primärenergien schwächer zu als für große, so daß die Kurven immer steiler ansteigen.

Zur Erklärung dieser Vorgänge setzen wir voraus, daß sich die (sehr langsamen) Sekundärelektronen im Gegensatz zu den mit verhältnismäßig großer Energie hineingeschossenen Primärelektronen im Salzkristall ähnlich wie Leitungselektronen verhalten, also eine große mittlere freie Weglänge besitzen, während die Primärelektronen öfter Zusammenstöße erleiden, die zu Energieverlusten führen. Die Austrittstiefe der Sekundärelektronen ist dann im Durchschnitt größer als die Eindringungstiefe der Primärelektronen. Ferner nehmen wir an, daß Sekundärelektronen in der Salzschiht nicht nur durch die ankommenden, sondern auch durch die aus der Metallunterlage rückdiffundierenden Primärelektronen ausgelöst werden.

Der Anstieg des Ausbeutefaktors für 400 Volt-Elektronen in Fig. 8 kann dann in folgender Weise gedeutet werden: Zu Anfang steigt

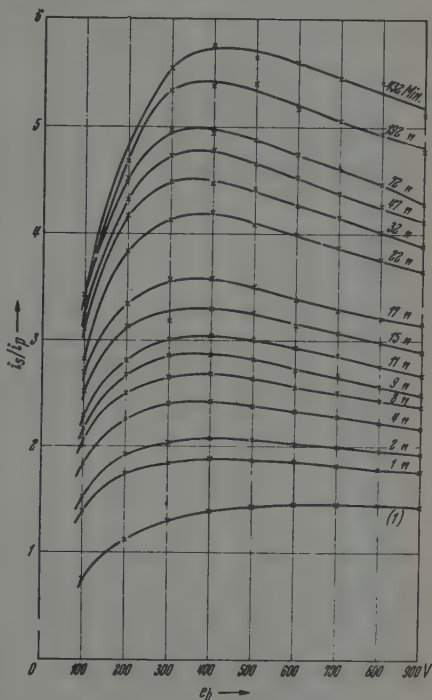


Fig. 9. Sekundärelektronenausbeute von K_2CO_3 -Schichten zunehmender Dicke (Aufdampfzeit); Kurve (1) Ag-Unterlage.

die Kurve besonders steil an, weil eindringende und rückdiffundierende Primärelektronen in der Salzschicht Sekundärelektronen in größerer Zahl freimachen als im Trägermetall. Da der Energieverlust der ankommenden Primärelektronen in der Salzschicht mit anwachsender Schichtdicke zunimmt, vermindert sich die Zahl der rückdiffundierenden

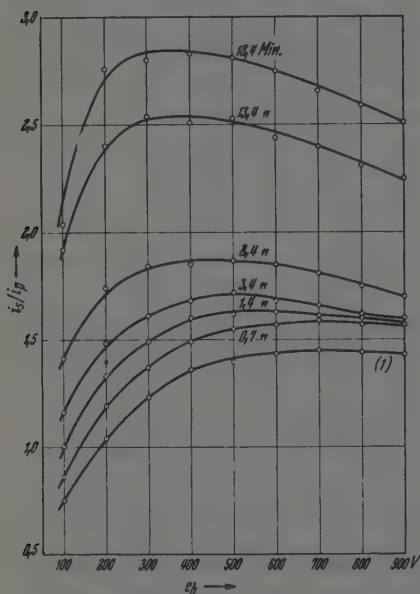


Fig. 10. Sekundärelektronenausbeute von Li_2CO_3 -Schichten zunehmender Dicke (Aufdampfzeit); Kurve (1) Ag-Unterlage.

Sekundärelektronen mit anwachsender Schichtdicke für sie anfangs schneller anwächst als für die Primärelektronen großer Energie. Andererseits erreicht die Schichtdicke die Eindringungstiefe der langsamen Primärelektronen eher als die der schnellen, so daß die Ausbeute der durch Primärelektronen hoher Energie ausgelösten Sekundärelektronen noch anwächst, während die der langsamen bereits den Endwert erreicht hat.

b) *Änderung der Ausbeute durch Erwärmung und Einwirkung von Sauerstoff auf die Salzschicht.* Dampft man die Salzschicht unter konstanten Bedingungen auf die Unterlage auf, so nimmt die Sekundäremission in der im vorangehenden Abschnitt geschilderten Weise zu und erreicht schließlich einen höchsten Endwert, wenn die Schichtdicke

Primärelektronen. Die Steilheit des Anstiegs läßt also nach; die Ausbeute nimmt aber noch weiterhin zu, bis die Schichtdicke die Eindringungstiefe der Primärelektronen erreicht hat. Der Knick der Kurve (nach 24 Minuten Aufdampfzeit in Fig. 8) erfolgt, wenn die Hauptzahl der Primärelektronen gerade bis zur Grenzfläche zwischen Trägermetall und Salzschicht durchzudringen vermag.

Der Unterschied im Verhalten der langsamen und schnellen Primärelektronen ist durch die verschiedene große Absorbierbarkeit zu deuten: Die langsamen Primärelektronen werden stärker absorbiert, so daß die Ausbeute an

der Eindringungstiefe der Primärelektronen entspricht. Die Höhe dieses Endwertes ist sehr verschieden und hängt von den Aufdampfbedingungen, also hauptsächlich von der Temperatur der Aufdampfspiralen ab. Auch diese Beobachtung spricht dafür, daß die Menge und Verteilung des beim Verdampfen in die Salzschrift gelangenden Alkalimetalls für die Höhe der Ausbeute maßgebend ist.

Um diese Folgerung zu prüfen, erwärmen wir in einigen Fällen die Salzschrift durch Heizen der Platte P (Fig. 1) mittels der W-Spirale D , um hierdurch den Alkalimetallgehalt der Schicht zu verringern. Fig. 11 zeigt an K_2CO_3 -Schichten, daß die Ausbeute bei Zimmertemperatur durch zeitweises Erwärmen auf dieselbe höhere Temperatur bis auf nahezu den gleichen Endwert herabgesetzt wird. Steigert man die Formierungstemperatur allmählich, so nimmt die Ausbeute zunächst zu und fällt erst bei weiterem Erhitzen auf noch höhere Temperaturen, wie Fig. 12 an einer Na_2CO_3 -Schicht erkennen läßt. Die Ursache des anfänglichen Anstiegs, der z. B. auch bei K_2CO_3 -Schichten beobachtet wurde, ist entweder in der Zunahme der Elektronendurchlässigkeit durch Rekristallisation zu suchen, oder darin, daß die

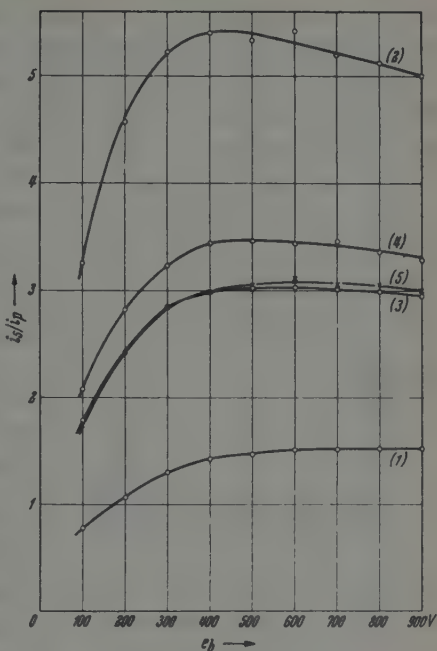


Fig. 11. Änderung der Sekundärelektronenausbeute einer K_2CO_3 -Schicht durch Erwärmen: (1) Ag-Unterlage; (2) K_2CO_3 -Schicht nach dem Aufdampfen; (3) 1 Stunde lang auf $400^\circ C$ erwärmt; (4) etwas K_2CO_3 nachgedampft; (5) Schicht erneut auf $400^\circ C$ erwärmt. Messungen bei Zimmertemperatur.

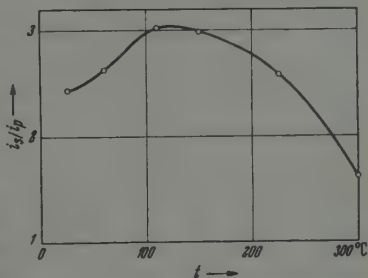


Fig. 12. Änderung der Sekundärelektronenausbeute bei 400 Volt einer Na_2CO_3 -Schicht nach Erwärmung auf $t^\circ C$. Messungen bei Zimmertemperatur.

im Innern befindlichen Alkaliatome an die Oberfläche diffundieren, bevor sie bei noch höherer Temperatur wegdampfen.

Ebenso wie durch starkes Erwärmen kann man die hohe Sekundäremission der aufgedampften Carbonatschichten auch durch Einwirkung

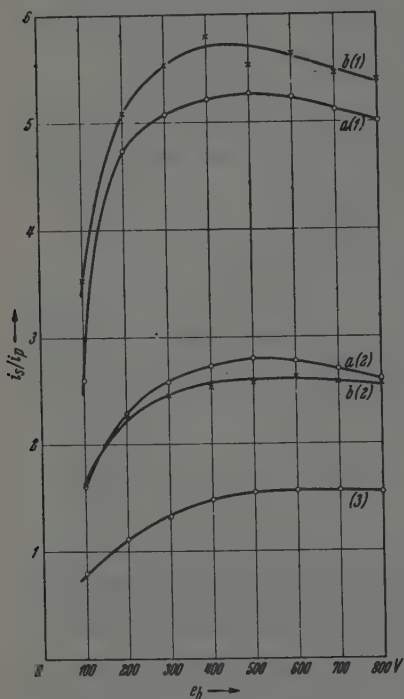


Fig. 13. Änderung der Sekundärelektronenausbeute zweier aufgedampfter Cs_2CO_3 -Schichten *a* und *b* durch Einwirkung von Sauerstoff. *a* (1) und *b* (1) nach dem Aufdampfen; *a* (2) und *b* (2) nach der Erwärmung in O_2 ; (3) Ag-Unterlage.

von Sauerstoff, also durch Oxydation der beim Aufdampfen des Salzes eingelagerten Alkaliatome herabsetzen. Adsorbierte Gasreste müssen durch anschließendes Ausheizen im Vakuum entfernt werden. Derartige Versuche, bei denen man Luft oder Sauerstoff bei Zimmertemperatur oder höherer Temperatur einwirken ließ, ergaben bei allen so behandelten Carbonatschichten (Li_2CO_3 , K_2CO_3 , Cs_2CO_3) Ausbeutewerte zwischen 2 und 3 am Ausbeutemaximum, also wesentlich niedriger als vor der Behandlung mit Sauerstoff. Fig. 13 zeigt das Verhalten von zwei Cs_2CO_3 -Schichten, deren anfängliche maximale Ausbeuten verschieden hoch lagen. Die Ausbeutewerte der oxydierten Schichten liegen nahe beieinander. Geringfügige Unterschiede sind sicherlich auf Strukturverschiedenheiten zurückzuführen.

Der zur Oxydation verwendete Sauerstoff wurde bei diesen Versuchen durch Erhitzen von KMnO_4 in der Vakuumapparatur gewonnen. Der O_2 -Druck, bei dem das aufgedampfte Carbonat im Laufe von 30 Minuten auf 400°C erwärmt wurde, betrug einige Torr. Nach dem Abpumpen des O_2 wurde die Zelle noch weitere 2 Stunden bei gleicher Temperatur gehalten und die Prallelektrode zur Beseitigung adsorbierter Gasreste erhitzt.

c) Änderung der Sekundäremission durch Aufdampfen von Alkalimetall auf die Carbonatschicht. Wie oben erwähnt wurde, ist die Höhe

der Ausbeute einer frisch aufgedampften Alkalicarbonatschicht von den Aufdampfbedingungen abhängig. Ist die Ursache hierfür die verschieden große Menge von eingelagertem Alkalimetall, so sollte es inöglich sein, die Sekundäremission einer Schicht geringer Ausbeute durch zusätzlich eingebrachtes Alkalimetall zu erhöhen. Fig. 14 zeigt das Ergebnis eines solchen Versuchs, bei dem auf eine frisch aufgedampfte K_2CO_3 -Schicht (Kurve 1) Kalium aufgebracht wurde (2), das beim Heizen der Schicht auf 500° (3), 1500° (4) und 3000° C (5) teilweise eindiffundierte und verdampfte. Die Ausbeute ist schließlich größer als die der frisch aufgebrachten Carbonatschicht. Die Messung muß in Gegenwart von Alkalimetалldämpfen bei erwärmter Prallektrode erfolgen¹⁾, da sich sonst während der Abkühlung Alkalimetall in größerer Schichtdicke auf der Oberfläche kondensiert, so daß die Elektronendurchlässigkeit und damit die Ausbeute sinkt (Fig. 15).

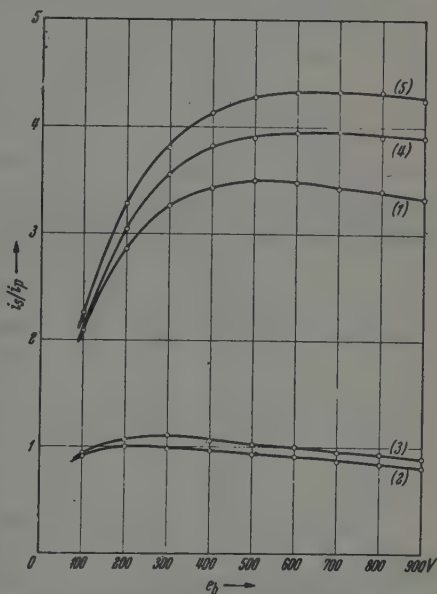


Fig. 14. Zunahme der Sekundärelektronenausbeute einer K_2CO_3 -Schicht (1) durch Eindiffundieren von Kalium. Kurve (2) nach dem Aufdampfen von K auf die Oberfläche der K_2CO_3 -Schicht. (3) Prallektrode erwärmt auf 50° C; (4) 1500° C; (5) 3000° C in Gegenwart von K-Dampf. Gemessen bei den angegebenen Temperaturen.

Besonders überzeugend ist der in Fig. 16 dargestellte Versuch, bei dem auf eine Na_2CO_3 -Schicht von verhältnismäßig geringer Ausbeute (1) zunächst kompaktes Kalium aufgedampft (2) und die Prallektrode dann auf 1500° C erwärmt wurde (3). Die Ausbeute liegt hier nach dem Einbringen des Kaliums wesentlich höher als zu Anfang. In einem anderen Versuch wuchs die Ausbeute einer Na_2CO_3 -Schicht durch Erwärmen in Gegenwart von Kalium von 1,8 bei 400 Volt auf 7,3 bei 800 Volt an.

¹⁾ In Gegenwart von Li ist dies wegen des kleinen Dampfdruckes nicht nötig.

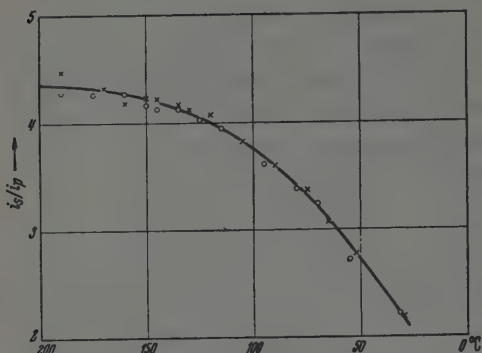


Fig. 15. Abnahme der Sekundärelektronenausbeute einer K_2CO_3 -Schicht bei 400 Volt durch Kondensation von Kalium auf der Oberfläche während der Abkühlung der Parallelektrode.

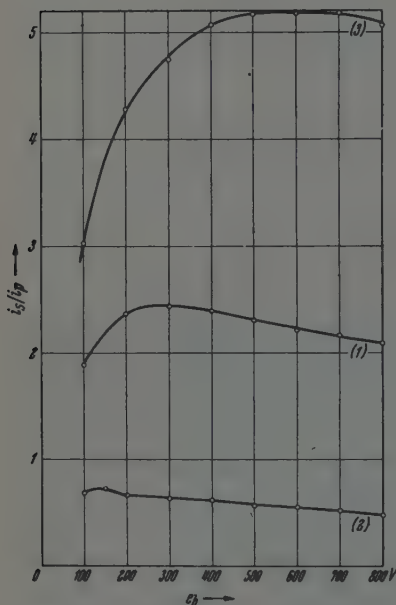


Fig. 16. Zunahme der Sekundärelektronenausbeute einer Na_2CO_3 -Schicht (1) durch Eindiffundieren von Kalium. Kurve (2) nach dem Aufdampfen von K auf die Oberfläche der Na_2CO_3 -Schicht; (3) Parallelektrode erwärmt auf $150^\circ C$, gemessen bei dieser Temperatur.

Nach den Versuchen von Khlebnikow und Korshunova¹⁾ an Cs_2O -Cs-Kathoden ist eine bestimmte Menge Caesium in der Oxydschicht für eine hohe Sekundäremission dieser Kathoden erforderlich. Bruining nimmt an, daß die eingebauten Cs-Atome in diesem Fall nichts mit dem eigentlichen Sekundäremissionsprozeß zu tun haben, sondern

lediglich als Lieferanten von Leitungselektronen zu betrachten sind. Wie bereits oben erwähnt wurde, ist die Leitfähigkeit aufgedampfter Alkalicarbonatschichten so groß, daß sie die emittierten Sekundärelektronen ohne weiteres nachliefern können. Eine Erhöhung der Emission der Na_2CO_3 -Schichten durch Einbau von Kalium zeigt also, daß die eingelagerten Alkaliatome am Emissionsmechanismus selbst beteiligt sind. Besonders deutlich geht dies aus Versuchen hervor, bei denen einerseits Li in Cs_2CO_3 , andererseits Cs in Li_2CO_3 eingelagert wurde. Damit das beim Aufdampfen des Carbonats eingebaute Alkalimetall nicht störte, wurden die Carbonat-

¹⁾ N. Khlebnikow u. A. Korshunova, Techn. Physics USSR, 5, 363, 1935.

schichten, vor der Einwirkung des fremden Alkalimetalls, in Sauerstoff erwärmt und anschließend im Vakuum ausgeheizt.

$\text{Cs}_2\text{CO}_3\text{—Li}$. Fig. 17 zeigt die Ausbeutekurven eines solchen Versuchs, bei dem auf die oxydierte Cs_2CO_3 -Schicht eine kompakte Li-Schicht aufgedampft wurde¹⁾, wie man an der unter 1 liegenden Ausbeutekurve (4) erkennt. Beim Erwärmen auf 100°C diffundiert ein Teil des Lithiums in das Carbonat ein und erhöht die Emission (5). Die Li-Bedeckung kann bei dieser Temperatur noch nicht merkbar verdampfen, sie wird aber durch Oberflächenwanderung Inseln bilden, so daß größere Bezirke der Carbonatoberfläche freigelegt werden. Durch Erwärmen auf 200°C wird die Li-Beladung der Carbonatschicht noch etwas erhöht (6), die Ausbeute von 3,5 bei 400 Volt erreicht aber nicht den anfänglichen durch die eingelagerten Cs-Atome hervorgerufenen Wert von 4,9 (2).

Bei dem in Fig. 18 dargestellten Versuch wurde auf die oxydierte Cs_2CO_3 -Schicht (2) nur wenig Li aufgedampft, so daß die Ausbeute von vornherein etwas höher liegt (3) als bei der oxydierten Schicht. In diesem Falle wächst die Ausbeute durch Eindiffundieren von Li bei Zimmertemperatur innerhalb von 2 Tagen von 2,9 auf 3,9 bei 400 Volt an. Auch hier wird die bei eingelagerten Cs-Atomen erhaltene anfängliche Ausbeute von 5,7 (1) nicht erreicht.

Um festzustellen, welche maximale Ausbeute durch Eindiffundieren von Li in Cs_2CO_3 zu erreichen ist, wurde der in Fig. 19 und 20 wieder-

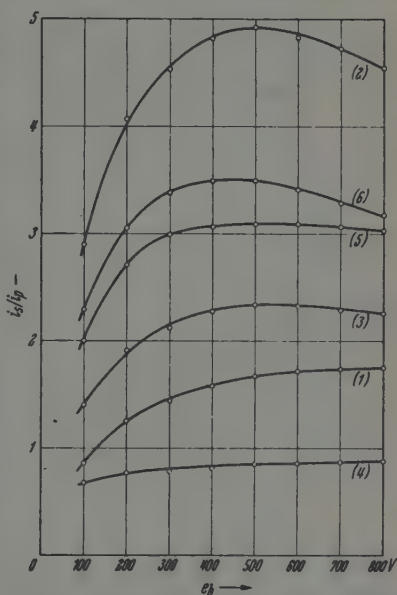


Fig. 17. Zunahme der Sekundärelektronenausbeute einer mit Sauerstoff behandelten Cs_2CO_3 -Schicht durch Beladung mit Li. (1) Ag-Unterlage; (2) Cs_2CO_3 -Schicht unmittelbar nach dem Aufdampfen; (3) nach der Behandlung mit Sauerstoff; (4) nach dem Aufdampfen einer kompakten Li-Schicht; (5) nach dem Erwärmen auf 100°C , Messung bei Zimmertemperatur; (6) nach dem Erwärmen auf 200°C ; Messungen bei Zimmertemperatur.

¹⁾ Das Aufdampfen des Li erfolgte durch Erhitzen von LiH in einer Platinspirale, die in Fig. 1 nicht eingezeichnet ist.

gegebene Versuch ausgeführt. Es wurde auf eine Ag-Unterlage [Fig. 19, Kurve (1)] Cs_2CO_3 aufgedampft (Kurve 2), dieses mit Sauerstoff behandelt (3) und dann Li, zwar nicht in dicker Schicht, aber in solcher Menge aufgedampft, daß die Sekundäremission kleiner als die der Schicht 3 war (Kurve 4). Die Prallelektrode wurde nun auf 100°C

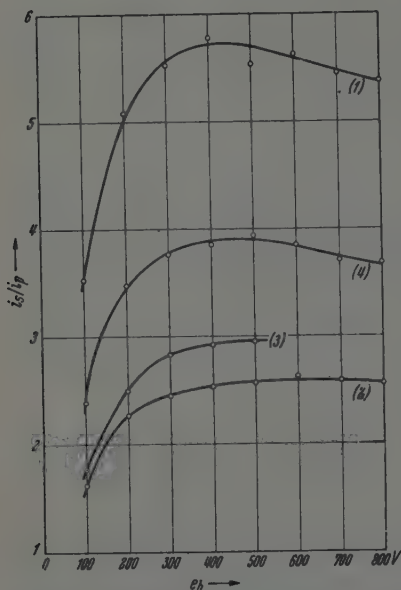


Fig. 18. Zunahme der Sekundärelektronenausbeute einer mit Sauerstoff behandelten Cs_2CO_3 -Schicht durch Aufdampfen von wenig Li. (1) Cs_2CO_3 -Schicht unmittelbar nach dem Aufdampfen; (2) nach der Behandlung mit Sauerstoff; (3) nach dem Aufdampfen von wenig Li; (4) die gleiche Schicht 2 Tage später.

geheizt, um das Eindiffundieren des Li in das Cs_2CO_3 zu begünstigen und währenddem der Anstieg der Ausbeute für 500 Volt Primärelektronenspannung verfolgt. Wie man aus Fig. 20 ersieht, steigt die Ausbeute beim Erwärmen auf 100°C von 2,2 bis 3,5 an und erreicht nach 10 Minuten einen konstanten Wert. Steigert man die Temperatur von 100° auf 200°C , so nimmt die Ausbeute nur noch wenig, von 3,5 auf 3,9 zu und bleibt dann konstant. Wird die Temperatur hingegen auf 300°C erhöht, so daß der Li-Dampfdruck um etwa 2 Zehnerpotenzen auf ungefähr 10^{-6} Torr anwächst, so sinkt die Ausbeute schnell ab. Der Gesamtanstieg der Ausbeute von 2,8 der mit Sauerstoff behandelten Cs_2CO_3 -Schicht bis auf 3,9 kann nicht durch eine Herab-

setzung der Austrittsarbeit erklärt werden, denn die Sekundäremission wird nur sehr wenig durch eine Änderung der Austrittsarbeit beeinflusst¹⁾. Auch eine Widerstandsverminderung kommt nach den Ausführungen in Abschnitt 3a als Ursache nicht in Frage. Der Ausbeuteanstieg kann also nur auf das Eindiffundieren von Li in die erhitzte Carbonatschicht zurückgeführt werden. Dies zeigen auch die Kurven der Fig. 21, in welcher die Sekundäremission während der Abkühlung nach dem Erwärmen der Prallelektrode auf 100 und 200°C wiedergegeben ist. Bei

¹⁾ Vgl. H. Bruining, l. c., S. 56.

höherer Temperatur vermögen die Li-Atome wegen ihrer größeren Beweglichkeit besser in die Cs_2CO_3 -Schicht einzudiffundieren, deshalb steigt die Ausbeute in Fig. 20 beim Erwärmen auf 200°C stärker an als bei 100°C . Beim Abkühlen andererseits treten die eindiffundierten Li-Atome wieder an der Oberfläche zu einzelnen Kristallhäufchen zusammen, so daß die Ausbeute bei Zimmertemperatur in Fig. 21 nahe gleich der des mit Sauerstoff behandelten Cs_2CO_3 in Fig. 19 ist.

Li_2CO_3 -Cs. Die Zunahme der Sekundäremission einer Li_2CO_3 -Schicht durch Einwirkung von Cs ist in Fig. 22 bis 24 dargestellt. Auf einer Ag-Unterlage [Kurve (1) in Fig. 22] wurde Li_2CO_3 aufgedampft (2) und die Carbonatschicht mit Sauerstoff behandelt (3). Kurve (3) liegt etwa gleich hoch wie die Werte der mit Sauerstoff behandelten Cs_2CO_3 -Schichten in Fig. 18 oder 19. Auf die Schicht (3) wurde nun eine kompakte Cs-Schicht aufgedampft, deren Ausbeutewerte unter 1 liegen (4) und das Caesium durch Erhitzen der Prall-

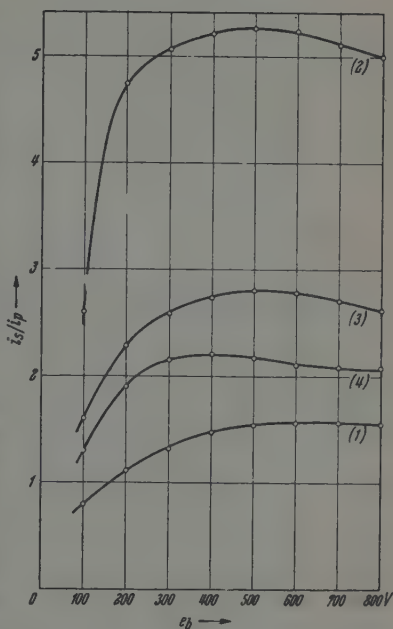


Fig. 19. Sekundärelektronenausbeute: (1) Silberunterlage; (2) Cs_2CO_3 -Schicht unmittelbar nach dem Aufdampfen; (3) nach Behandlung mit Sauerstoff; (4) nach dem Aufdampfen von Li.

elektrode auf 100°C wieder größtenteils abgedampft. Hierbei sind Cs-Atome in die Li_2CO_3 -Schicht eindiffundiert, denn die Ausbeute bei 100°C , also bei einer Temperatur, bei der sich kompaktes Cs nicht mehr zu halten vermag, ist durch die Einwirkung des Cs von 2,9 auf 4,8 gestiegen, also weit über den anfänglichen Ausbeutewert der frisch aufgedampften Li_2CO_3 -Schicht. Auch dies ist ein Beweis dafür, daß die bessere elektrische Leitfähigkeit der mit Alkaliatomen versehenen Carbonatschichten deren hohe Sekundärelektronen-Ausbeute nicht hervorrufen kann, denn die anfängliche Li_2CO_3 -Schicht leitete sicherlich nicht so viel schlechter als nach der Behandlung mit Sauerstoff und anschließend mit Cs, daß die Zunahme

der Sekundäremission nach der Einwirkung des Cs hierdurch erklärt werden könnte.

Kühlt die Prallelektrode nun ab, so kondensieren sich Cs-Atome an der Oberfläche und setzen die Austrittsarbeit zunächst herab; die

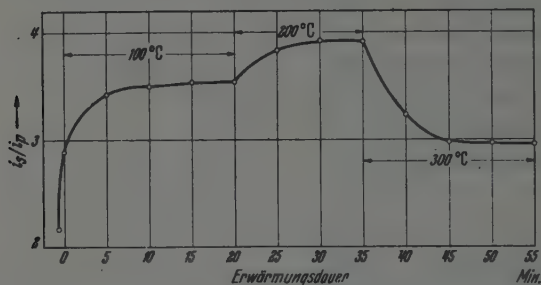


Fig. 20. Änderung der Sekundärelektronenausbeute bei 500 Volt der mit Li bedeckten Ca_2CO_3 -Schicht in Fig. 19 beim Erwärmen auf 100, 200 und 300°C.

Ausbeute steigt deshalb von 4,8 bis zu einem Höchstwert von 5,2 an, wie Fig. 23 zeigt, und fällt dann mit der Ausbildung einer dickeren Cs-Schicht unterhalb von 60° C schnell ab. Wird die Prallelektrode

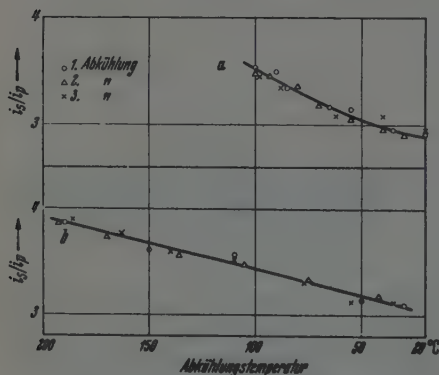


Fig. 21. Abnahme der Sekundärelektronenausbeute bei 500 Volt der mit Li bedeckten Ca_2CO_3 -Schicht in Fig. 20 beim Abkühlen von 100 und 200°C ab bis Zimmertemperatur.

in Gegenwart von Cs-Dampf auf 200° C erhitzt, so belädt sich die Carbonatschicht weniger stark mit Cs-Atomen, die Ausbeute von 4,5 (Fig. 24) liegt unterhalb des Wertes 4,8 der auf 100° C erhitzten Elektrode. Auch hier kondensiert sich beim Abkühlen Cs an der Oberfläche und vermindert die Austrittsarbeit, so daß die Ausbeute auf 5,0 anwächst. Der Abfall infolge Ausbildung einer dickeren Cs-Schicht erfolgt wiederum

d) *Einfluß der eingelagerten Alkaliatome auf den Mechanismus der Sekundäremission.* Die im vorangehenden geschilderten Versuche zeigen, daß die beim Aufdampfen von Alkalicarbonatschichten eingelagerten Alkaliatome die Sekundärelektronenausbeute dieser Carbonate wesentlich erhöhen. Werden sie durch Erhitzen entfernt oder durch Einwirkung von Sauerstoff oxydiert, so sinkt die Sekundäremission. Durch Einwirken von Alkalimetall auf so behandelte Carbonatschichten kann die Ausbeute wieder erhöht werden, und zwar durch das leichter ionisierbare Cs stärker als durch Li.

Es ist unwahrscheinlich, daß die Wirkung des Alkalimetalls lediglich in einer Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit der Carbonatschicht besteht. Es scheint vielmehr, daß durch die zusätzlich eingelagerten Alkaliatome die Zahl der Sekundärelektronen emittierenden Zentren vergrößert wird, etwa in der Weise, daß die durch ein eindringendes Primärelektron an Gitterbausteinen freigesetzten Elektronen mit eingelagerten Alkaliatomen zusammenstoßen und hierbei weitere Elektronen in Freiheit setzen, die dann ebenfalls als Sekundärelektronen

erscheinen. Infolge ihrer leichten Ionisierbarkeit wirken Alkali- und unter ihnen Cs-Atome besonders günstig. Aufschlüsse über die Brauchbarkeit dieser Anschauung könnten Messungen der Energieverteilung

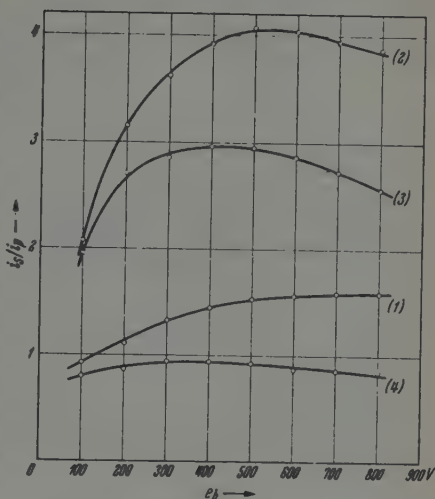


Fig. 22. Sekundärelektronenausbeute: (1) Silberunterlage; (2) Li₂CO₃-Schicht unmittelbar nach dem Aufdampfen; (3) nach Behandlung mit Sauerstoff; (4) nach dem Aufdampfen von Cs in kompakter Schicht.

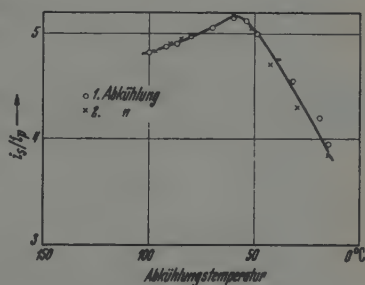


Fig. 23. Änderung der Sekundärelektronenausbeute bei 500 Volt der mit Sauerstoff und Cs behandelten Li₂CO₃-Schicht in Fig. 22 während des Abkühlens nach Erwärmung auf 100° C bei Gegenwart von Cs-Dampf.

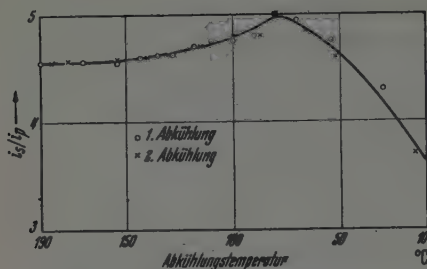


Fig. 24. Änderung der Sekundärelektronenausbeute bei 400 Volt der mit Sauerstoff und Cs behandelten Li_2CO_3 -Schicht in Fig. 22 während des Abkühlens nach Erwärmung auf 200°C bei Gegenwart von Cs-Dampf.

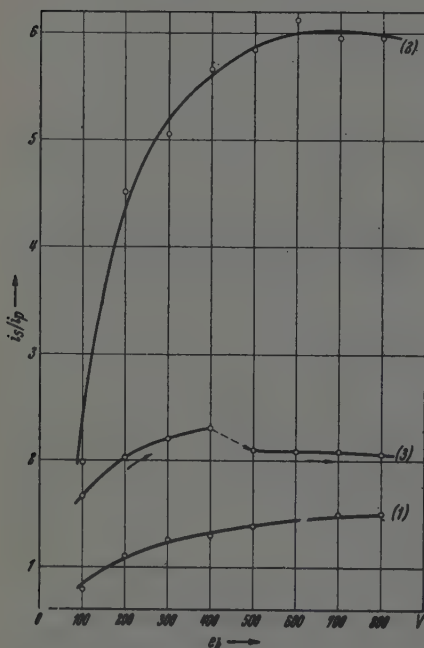


Fig. 25. Sprunghafte Änderung der Sekundäremission einer Cs_2CO_3 -Schicht durch Aufladungserscheinungen nach der Behandlung mit Sauerstoff. (1) Silberunterlage; (2) Cs_2CO_3 -Schicht unmittelbar nach dem Aufdampfen; (3) nach Behandlung mit Sauerstoff.

vor und nach der Einlagerung von Alkaliatomen in aufgedampfte Carbonate geben, und zwar sollte die Zahl der Elektronen geringer Energie nach der Einlagerung von Alkaliatomen größer sein als beim reinen Carbonat. Bei Cu_2O , das mit Cs behandelt wurde, erhielt Frimer¹⁾ in der Tat ein solches Ergebnis; gleichzeitig wieder ein Beweis dafür, daß die Zunahme der Sekundäremission bei Beladung mit Alkaliatomen nicht auf die Erhöhung der Leitfähigkeit zurückgeführt werden muß, denn Cu_2O ist ein verhältnismäßig guter Leiter.

Um die erhöhte Sekundäremission von Oxyden mit eingelagerten Alkali- oder Erdalkaliatomen zu erklären, wurde in den letzten Jahren von russischen Autoren²⁾ angenommen, daß die Atome zunächst ionisiert würden und dann durch innere Feldemission, also einen inneren Malter-Effekt, die beobachtete Emissionserhöhung hervorriefen. Diese Erklärung ist für das System Cu_2O —Cs zum mindesten unwahrscheinlich, denn die im Cu_2O eingelagerten

¹⁾ A. Frimer, Journ. techn. Phys. (russ.) 10, 395, 1940; vgl. auch F. Frey, Physik. ZS. 44, 38, 1943. — ²⁾ P. W. Timofeev, Journ. techn. Phys. (russ.) 10, 3, 1940; P. Timofeev u. A. Pjatnitskij, ebenda 10, 39, 1940; A. Frimer, l. c.; vgl. auch F. Frey, l. c.

Cs-Atome würden sich nach der Ionisierung durch Elektronenbombardement sicherlich leicht wieder zu Atomen zurückbilden.

Auch bei Alkalisalzen mit eingelagerten Atomen liegt unseres Erachtens keine zwingende Notwendigkeit vor, einen inneren Malter-Effekt anzunehmen. Wäre dieser die Ursache für ihre erhöhte Sekundärelektronenausbeute, so sollte

man Trägheits- oder sonstige Aufladungserscheinungen beobachten. Dies ist aber nicht der Fall; sie treten nur auf, wenn die Alkaliatome durch Sauerstoffbehandlung oxydiert wurden, und zwar dann, wenn die Sekundäremission durch die Sauerstoffbehandlung besonders stark herabgesetzt wurde, also die Oxydation der eingelagerten Alkaliatome sehr weitgehend erfolgte. Fig. 25 und 26 zeigen solche Fälle, bei denen die Emission nach Sauerstoffeinwirkung und Ausheizen während der Aufnahme der Ausbeutekurve (3) in der durch den Pfeil angedeuteten Richtung plötzlich auf einen kleineren Wert sinkt. Bei den

Alkaliatome enthaltenden Schichten wurden solche Änderungen der Ausbeute während der Aufnahme der Meßreihe nie beobachtet. Die Meßpunkte waren vielmehr stets sehr gut zu reproduzieren. Auch die systematische Änderung der Emission bei der Abkühlung der Prallelektrode in Gegenwart von Alkalimetallampf, die Fig. 15, 23 und 24 erkennen lassen, wären kaum möglich, wenn die Bildung von Ionen innerhalb der Schicht während der Elektronenbeschöpfung erforderlich wäre, um die hohen Ausbeuten zu erklären; insbesondere wären die Meßreihen nicht so gut zu reproduzieren, wenn die hohen Ausbeutewerte durch Aufladungsvorgänge hervorgerufen würden.

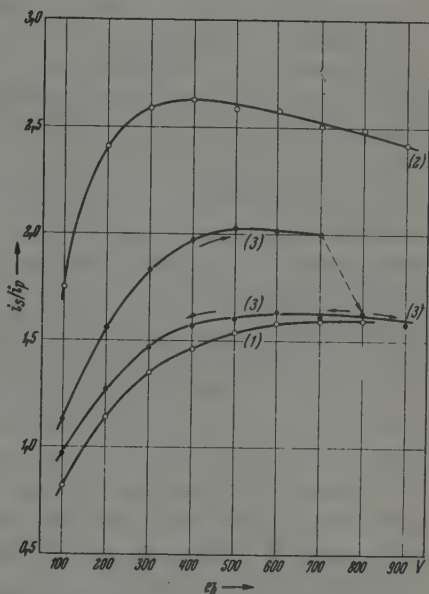


Fig. 26. Sprunghafte Änderung der Sekundäremission einer Li_2CO_3 -Schicht durch Aufladungserscheinungen nach der Behandlung mit Sauerstoff. (1) Silberunterlage; (2) Li_2CO_3 -Schicht unmittelbar nach dem Aufdampfen; (3) nach Behandlung mit Sauerstoff.

Schließlich spricht noch folgende Überlegung gegen die Annahme einer inneren Feldemission. Nach dieser Hypothese wird die zur Feldemission erforderliche Feldstärke in der Umgebung des eingelagerten Atoms erzeugt, das durch ein Primärelektron ionisiert worden ist. Da die Zahl der eingebauten Atome klein im Verhältnis zur Zahl der umgebenden Gitterbausteine ist, wäre für die Feldemission die Feldstärke um das *einzelne* Ion maßgebend, die um so größer sein sollte, je kleiner der Ionenradius ist. Die Radien von Li^+ und Cs^+ sind 0,7 und 1,7 Å. Die Feldstärken an ihren Oberflächen verhalten sich also wie 2,9 zu 0,49. Dementsprechend sollte die durch eingelagerte Li^+ -Ionen bewirkte innere Feldemission wesentlich größer sein als die durch Cs^+ -Ionen. Nach den obigen Versuchen ist jedoch eher das Gegenteil der Fall: Wenn beide Arten von Alkaliatomen in dasselbe Grundmaterial eingelagert wurden, vergrößerten Cs-Atome die Sekundäremission stärker als Li-Atome. Ebenso sollten mehrwertige Ionen wirksamer sein als einwertige, also Be^{++} -Ionen (Radius 0,3 Å) viel wirksamer als Cs^+ -Ionen. Auch hierfür hat man bisher keine Andeutungen gefunden. Das Ionisierungspotential sollte keine so ausschlaggebende Rolle spielen, da die Ionisierung nach der Ansicht der russischen Autoren direkt durch die in das Dispersionsmittel eindringenden Primärelektronen erfolgen sollte, deren Energie groß ist im Verhältnis zur Ionisierungsspannung. Die Erklärung der erhöhten Sekundäremission bei eingelagerten Atomen durch inneren Feldeffekt erscheint hiernach als sehr unwahrscheinlich.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, sowie der Firma Telefunken, Laboratorium für Elektronenforschung, sind wir für die materielle Unterstützung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

Breslau, Physikalisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule und der Universität.

Die beobachtbaren Größen in der Theorie der Elementarteilchen. III.

Von W. Heisenberg, Max Planck-Institut der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft,
Berlin-Dahlem.

(Eingegangen am 12. Mai 1944.)

Im Anschluß an zwei frühere Arbeiten wird gezeigt, daß die dort definierte η -Matrix auch die diskreten stationären Zustände des Systems festlegt. Ein einfaches Modell für eine Theorie der Elementarteilchen wird durchgerechnet. In diesem Modell gibt es Elementarteilchen ohne Ladung und Drehimpuls, die vermöge ihrer Wechselwirkung nicht nur aneinander gestreut werden, sondern die sich auch zu zusammengesetzten Teilchen („Atomkernen“) verbinden können. Die angenommene η -Matrix gibt eine vollständige Beschreibung aller „beobachtbaren“ Eigenschaften dieser Teilchen. — Im zweiten Teil der Arbeit wird eine Erweiterung der üblichen Wellengleichungen zu Integralgleichungen besprochen und deren Quantisierung durchgeführt. Diese Erweiterung geschieht im Hinblick auf die Möglichkeit, daß bei den Integralgleichungen wegen der in ihnen angenommenen Fernwirkungen die bekannten Divergenzschwierigkeiten nicht auftreten, die der Durchführung der üblichen Theorien im Wege stehen.

In den früheren Teilen I und II dieser Aufsatzreihe¹⁾ wurde versucht, aus der Quantentheorie der Wellenfelder die Begriffe auszusondern, die auch in der zukünftigen Theorie der Elementarteilchen beibehalten werden können; also sozusagen eine obere Grenze festzulegen für die Veränderungen oder Verallgemeinerungen, die an der bisherigen Theorie noch anzubringen sind. Die vorliegende Arbeit soll die früheren in zwei Richtungen ergänzen. Ihr erster Teil knüpft an die Darstellung der Streu- und Stoßprozesse durch die η -Matrix an und soll zeigen, daß die η -Matrix nicht nur die Häufigkeit von Stoßprozessen, sondern auch die Lage der stationären Zustände zu bestimmen gestattet; die η -Matrix enthält also tatsächlich *alle* notwendigen Aussagen über die beobachtbaren Größen. Der zweite Teil soll dagegen sozusagen eine untere Grenze für die notwendigen Veränderungen an der bisherigen Theorie festlegen. Dieser zweite Teil steht mit dem Inhalt der früheren Arbeiten (I und II) nicht in unmittelbarem Zusammenhang, er geht vielmehr, wie die traditionelle Theorie, von Hamilton-Funktion und Wellengleichung aus, und soll zeigen, daß schon die bisher bekannten Wechselwirkungen von Elementarteilchen dazu zwingen, das übliche Schema

¹⁾ W. Heisenberg, ZS. f. Phys. 120, 513, 1943 (Teil I); 120, 673, 1943 (Teil II).

der Wellengleichung erheblich zu erweitern. Im ganzen sollen daher die beiden Teile die Frage beantworten, inwieweit *höchstens* und *mindestens* die bisherige Theorie abgeändert werden muß, sie sollen die zukünftige Theorie in ihrem allgemeinen formalen Schema in möglichst enge Grenzen einschließen.

I. Folgerungen aus der η -Matrix.

a) *Die η -Matrix als analytische Funktion.* In den früheren Arbeiten wurde gezeigt, daß die Gesamtheit der Aussagen, die über die Häufigkeit von Stoß- und Strahlungsprozessen gewonnen werden können, enthalten ist in einer *hermiteschen* Matrix η , die mit der unitären Streumatrix S durch die Beziehung

$$S = e^{i\eta} \quad (1)$$

zusammenhängt. Dagegen fehlte noch der Zusammenhang der η -Matrix mit den stationären Zuständen zusammengesetzter Systeme. Wenn etwa für eine Sorte von Elementarteilchen eine Wechselwirkungsmatrix η vorgegeben ist, die die Wirkungsquerschnitte für alle Stoßprozesse zwischen diesen Elementarteilchen bestimmt, so sollte ja damit auch indirekt festgelegt sein, ob sich zwei oder mehrere solche Elementarteilchen zu zusammengesetzten Systemen verbinden können, und welches die Energien solcher stationären Zustände sind.

Diese in den bisherigen Überlegungen noch klaffende Lücke wird geschlossen durch eine Bemerkung von Kramers¹⁾, nach der man die Matrix $\langle \mathfrak{f}' | S | \mathfrak{f}'' \rangle$ als *analytische* Funktion der Zustandsvariablen \mathfrak{f}' , \mathfrak{f}'' betrachten, und aus ihrem Verhalten im Komplexen die stationären Zustände ermitteln kann. Die Matrix S verknüpft ja die einfallenden und auslaufenden Wellen, d. h. sie gibt an, durch welche auslaufenden Wellen man eine bestimmte einlaufende Welle ergänzen muß, um eine Lösung der Wellengleichung zu erhalten. Da man durch eine Transformation von ebenen Wellen auch zu Kugelwellen oder irgendwelchen anderen Wellensystemen übergehen kann, so kann man allgemeiner sagen, die Matrix S bestimme, durch welche zusätzlichen Wellen (im Unendlichen) ein bestimmtes Wellensystem ergänzt werden müsse, um die Wellengleichung zu befriedigen. Nun kann man auch von Wellensystemen ausgehen, die zu so niedriger Gesamtenergie gehören,

¹⁾ Für die mündliche Mitteilung dieser wichtigen Überlegungen, die auf eine frühere, unveröffentlichte Untersuchung von Kramers und Wouthuysen zurückgehen, sowie für verschiedene andere Diskussionsbemerkungen bin ich Herrn Kramers zu großem Dank verpflichtet.

daß die entsprechenden Teilchenimpulse k_i imaginär werden; man kann also Wellenfunktionen vorgeben, die etwa exponentiell nach außen (d. h. nach größerem Abstand der Teilchen) abfallen. Dann gibt die Matrix S an, durch welche anderen, etwa exponentiell zunehmenden Wellenfunktionen die Ausgangsfunktion ergänzt werden muß, um die Wellengleichung zu befriedigen; denn wenn S eine analytische Funktion der Variablen k'_i, k''_i ist, so muß sie auch für imaginäre k_i die Zuordnung bewerkstelligen. Die eigentlichen stationären Zustände sind dann offenbar dadurch ausgezeichnet, daß die exponentiell zunehmenden Wellenfunktionen fehlen; d. h. die Nullstellen der Matrix S für imaginäre k_i geben die Lage der stationären Zustände an. Für die Eigenwerte von η bedeutet dieses Ergebnis, daß die auf der imaginären k -Achse gelegenen Pole von η die Lage der stationären Zustände bestimmen.

Die Behauptung, daß S eine analytische Funktion der Argumente sei, bedarf noch der Erläuterung. Wenn man in einfachen Fällen der unrelativistischen Wellentheorie, in denen etwa eine Hamilton-Funktion mit einem nichtanalytischen Kraftansatz (z. B. Kastenpotential) vorgegeben ist, die Matrix S berechnet, so zeigt sich, daß S trotzdem stets analytisch wird. Man wird bei gegebener Hamilton-Funktion also den analytischen Charakter von S unter sehr allgemeinen Voraussetzungen beweisen können. Wir haben hier allerdings die Existenz der Hamilton-Funktion nicht vorausgesetzt und insofern dem Beweis die Grundlage entzogen; daher werden wir einfach den analytischen Charakter von S postulieren.

Damit ist der Bereich der zulässigen η -Matrizen allerdings mehr eingeschränkt, als es im ersten Augenblick scheint. Insbesondere dann, wenn die η -Matrix Übergangselemente enthält, die zur Entstehung neuer Teilchen führen, wird z. B. eine einfache η -Matrix vom Typus der in I. c., Teil II, studierten Ansätze an den kritischen Stellen der Energieskala (d. h. dort, wo eben eine neue Teilchenzahl möglich wird) *nicht* hinreichend „glatt“ sein. Die in Teil II studierten Ansätze führen z. B. zu Unstetigkeiten der Streuquerschnitte an diesen Stellen, die bei Zugrundelegung einer Hamilton-Funktion nicht möglich wären. Man wird also das zulässige Verhalten der η -Matrizen an diesen Stellen einstweilen zweckmäßig den Theorien mit Hamilton-Funktion entnehmen und einfach fordern, daß sich die η -Matrix an den kritischen Stellen in ähnlicher Weise „glatt“ verhalten solle, wie bei den aus Hamilton-Funktionen berechneten η -Matrizen. Wie solche zulässigen

η -Matrizen aussehen, bedarf dann im einzelnen Falle noch einer näheren Untersuchung.

Unter diesen Voraussetzungen muß die η -Matrix das Verhalten der Elementarteilchen, soweit es im Sinne der früheren Arbeiten beobachtbar ist, vollständig festlegen. Eine bestimmte η -Matrix definiert also gewissermaßen ein Modell einer Theorie der Elementarteilchen. Wir werden im folgenden ein besonders einfaches derartiges Modell im einzelnen ausführen. Dabei soll sich das Modell von der Theorie der wirklichen Elementarteilchen durch folgende Vereinfachungen unterscheiden: 1. Es soll nur eine einzige Sorte von Elementarteilchen geben; 2. diese sollen keinen Spindrehimpuls besitzen und der Bose-Statistik genügen; 3. sie sollen ungeladen sein; 4. es soll keine Prozesse geben, bei denen Teilchen neu entstehen oder verschwinden können, d. h. die Teilchenzahl soll stets konstant sein. Dagegen sollen die Teilchen durch Kräfte aufeinander wirken, die zur Folge haben, daß sich zwei oder mehr Teilchen auch zu zusammengesetzten Teilchen verbinden können.

b) *Modell einer Theorie der Elementarteilchen.* Ein Modell, das den eben gestellten Forderungen genügt, wird im Anschluß an die Gleichungen (9) und (19) von Teil II durch folgenden Ansatz für η gegeben (die Bezeichnungen übernehmen wir von Teil II):

$$(\mathfrak{k}_1' \mathfrak{k}_2' | \eta | \mathfrak{k}_1'' \mathfrak{k}_2'') = k_1^{0'} k_2^{0'} k_1^{0''} k_2^{0''} \left[1 - \frac{4\kappa^2}{(k_1^{0'} + k_2^{0'})^2 - (\mathfrak{k}_1' + \mathfrak{k}_2')^2} \right]^{-\frac{1}{2}} \arctg \left(\alpha \sqrt{1 - \frac{4\kappa^2}{(k_1^{0'} + k_2^{0'})^2 - (\mathfrak{k}_1' + \mathfrak{k}_2')^2}} \right).$$

Dabei ist der selbstverständliche Faktor [vgl. Teil II, Gleichung (9)]

$$\delta(\mathfrak{k}_1' + \mathfrak{k}_2' - \mathfrak{k}_1'' - \mathfrak{k}_2'') \delta(k_1^{0'} + k_2^{0'} - k_1^{0''} - k_2^{0''}),$$

wie in Teil II, Gleichung (19), wieder weggelassen. Man erkennt, daß die Wechselwirkung (2) für sehr kleine Werte der Konstante α in die von II, Gleichung (9), übergeht. Wegen des δ -Faktors könnten in den Wurzelausdrücken auch überall die zweigestrichenen statt der eingestrichenen Größen stehen.

Wie in Teil II sollen nun zunächst die Eigenwerte der η -Matrix (2) und die Streuquerschnitte für den Fall berechnet werden, daß nur zwei Elementarteilchen vorhanden sind. Das Ergebnis für die Eigenwerte von η kann hier unmittelbar aus II, Gleichungen (9) bis (15), nach Abänderung einiger Faktoren im Anschluß an Gleichung (2) über-

nommen werden. Es folgt (stets mit den Bezeichnungen von Teil II):

$$\eta_{0,0} = 2 \operatorname{arctg} \left(\alpha \sqrt{1 - \frac{4\kappa^2}{(k_1^{0'} + k_2^{0'})^2 - (\mathfrak{k}_1' + \mathfrak{k}_2')^2}} \right) = 2 \operatorname{arctg} (\alpha v), \quad (3)$$

$$\eta_{n,m} = 0 \text{ für alle anderen } n \text{ und } m$$

Man erkennt, daß die Mehrdeutigkeit der Funktion arctg keine Mehrdeutigkeit in den Eigenwerten von S zur Folge hat.

Für den Wirkungsquerschnitt im Schwerpunktsystem erhält man nach II, Gleichungen (16) und (17):

$$Q = \frac{4\pi}{k^2} \frac{(\alpha v)^2}{1 + (\alpha v)^2} = \frac{4\pi\alpha^2}{k^{02} + \alpha^2 k^2}. \quad (4)$$

Geht man wieder in das ursprüngliche Koordinatensystem zurück, in dem etwa das Teilchen 2 anfänglich ruht ($\mathfrak{k}_2' = 0$), so folgt nach (3) und (4):

$$Q = \frac{4\pi\alpha^2}{\kappa^2 + (1 + \alpha^2) \frac{\kappa}{2} (k_1^{0'} - \kappa)}. \quad (5)$$

Der Wirkungsquerschnitt nimmt also für große Energien des stoßenden Teilchens schließlich umgekehrt proportional dieser Energie ab.

Wir fragen nun nach stationären Zuständen, in denen die beiden Elementarteilchen aneinander gebunden sind. Die Eigenwerte von η geben die Phasendifferenzen der auslaufenden Welle e^{ikr} relativ zur einlaufenden Welle e^{-ikr} an. Wenn nun für hinreichend kleine Werte von $K^0 = k_1^{0'} + k_2^{0'}$ der Impuls k imaginär wird, etwa $k = -i|k|$, so wird die „einlaufende“ Welle $e^{-|k|r}$ und die zugeordnete „auslaufende“ Welle $e^{+|k|r}$. Die letztere verschwindet, wenn $\eta = i\infty$, und das ist die Bedingung für die Existenz eines stationären Zustandes. Nach Gleichung (3) liegt der einzige Pol dieser Art bei

$$\alpha v = i \quad (6)$$

$$-i\alpha \left| \frac{k}{k^0} \right| = i. \quad (7)$$

Ein solcher Pol existiert also nur für *negative* Werte von α . Für diesen Fall folgt aus (3) und (7)

$$-\frac{1}{\alpha^2} = 1 - \frac{4\kappa^2}{(k_1^{0'} + k_2^{0'})^2 - (\mathfrak{k}_1' + \mathfrak{k}_2')^2},$$

d. h.

$$(k_1^{0'} + k_2^{0'})^2 - (\mathfrak{k}_1' + \mathfrak{k}_2')^2 = K^{02} - \mathfrak{K}^2 = 4\kappa^2 \frac{\alpha^2}{1 + \alpha^2}. \quad (8)$$

Die Ruheenergie κ_2 des aus zwei Elementarteilchen bestehenden „Atomkerns“ beträgt also $\kappa_2 = 2\kappa \frac{-\alpha}{\sqrt{1+\alpha^2}}$. (9)

Diese Ruheenergie ist, wie es sein muß, kleiner als die Summe der Massen der beiden Elementarteilchen. Wenn $|\alpha| \gg 1$ ist, so wird der Massendefekt gering ($\sim \frac{\kappa}{\alpha^2}$), die beiden Teilchen sind dann nur locker aneinander gebunden.

Bei dem hier gewählten Modell einer Theorie der Elementarteilchen liegen die Verhältnisse also ähnlich, wie bei der Bindung von Proton und Neutron zum Deuteron. Hier wie dort gibt es nur *einen* stationären Zustand der Bindung, jede Anregung führt sofort zur Zerlegung des Kerns in seine zwei Bestandteile.

Mit der Bestimmung des stationären Zustandes der Bindung und des Streuquerschnitts sind alle Aussagen gewonnen, die über das System aus zwei Elementarteilchen überhaupt zu machen sind. Fragen anderer Art über dieses System dürften auch durch die Experimente nicht gestellt werden. Dagegen entstehen wieder neue Fragen, wenn man dieses System durch ein drittes Elementarteilchen stört. Man kann dann etwa nach der Anregungsfunktion für die Zerlegung des Zweiteilchensystems durch ein stoßendes drittes Teilchen fragen, oder nach dem Massendefekt eines Kernes, der aus drei Elementarteilchen besteht usw. Auch alle Fragen dieser Art werden durch die η -Matrix (2) eindeutig beantwortet. Als Beispiel für solche komplizierteren Probleme werden wir noch den Massendefekt eines aus drei Teilchen bestehenden „Kernes“ nach (2) berechnen¹⁾.

Wenn drei Elementarteilchen vorhanden sind, so besteht zwischen je zweien von ihnen eine Wechselwirkung der Form (2). Es bedeutet allerdings eine besondere Annahme, wenn man voraussetzt, daß sich η nun einfach additiv ohne weitere Zusatzglieder aus diesen Bestandteilen zusammensetzt: $\eta = \eta(12) + \eta(23) + \eta(31)$.

Eine entsprechende Annahme wird bei der Wechselwirkungsenergie U in der Hamilton-Funktion meist stillschweigend gemacht:

$$U = U(12) + U(23) + U(31),$$

und läßt sich korrespondenzmäßig dann begründen, wenn die Kräfte

¹⁾ Anm. bei der Korrektur: Die im Folgenden gegebene Behandlung des Dreiteilchenproblems ist, wie ich mich inzwischen überzeugt habe, nicht einwandfrei. Da größere Änderungen im Text aus äußeren Gründen unmöglich sind, wenn die genauere Behandlung einer späteren Arbeit überlassen bleiben.

durch Felder übertragen werden, deren Verhalten durch eine lineare Differentialgleichung beschrieben werden kann. Im allgemeinen stellt diese Annahme aber nur eine erste Näherung dar, und schon bei den Kernkräften wird man mit echten Mehrkörperkräften¹⁾ rechnen müssen, die nicht sehr viel kleiner sind als die gewöhnlichen Wechselwirkungen. In der Näherung, in der man die Wechselwirkung als kleine Störung betrachten darf, gilt die Additivität im allgemeinen nicht nur für U , sondern auch für η . Bei genauer Rechnung allerdings führt die Additivität von U im allgemeinen *nicht* zur Additivität von η . Diese ist also grundsätzlich jedenfalls nicht zu erwarten; aber grundsätzlich ist ja auch die Additivität von U nicht zu erwarten. Wir setzen trotzdem für das zu behandelnde Beispiel die Additivität von η willkürlich voraus, um den Rechnungen möglichst einfache Annahmen zugrunde zu legen. In der endgültigen Theorie wird die Additivität weder für U (sofern es definiert werden kann), noch für η bestehen, die Form von η wird durch Bedingungen anderer Art festgelegt werden.

Wir fragen nun zunächst nach einer in den drei Teilchen symmetrischen Eigenfunktion, die den Wechselwirkungsoperator auf Diagonalform bringt. Unter den verschiedenen Lösungen der durch η gegebenen Schrödinger-Gleichung wird auch eine sein, bei der die ein- und auslaufenden Wellen im Schwerpunktsystem symmetrische Kugelwellen sind, bei der also keines der drei Elementarteilchen einen Drehimpuls um den Schwerpunkt besitzt. Diese Eigenfunktion wird für Werte der Gesamtenergie $K^0 < 3\kappa$ etwa als „einlaufende“ Wellen nur exponentiell abklingende Wellenfunktionen enthalten und als „auslaufende“ Wellen dementsprechend exponentiell zunehmende Funktionen. Die Pole der Eigenwerte von η werden also die gesuchten stationären Zustände liefern, und zwar wird der tiefste stationäre Zustand jedenfalls zu dieser Gruppe gehören (wahrscheinlich gibt es überhaupt keine anderen stationären Zustände).

Die gesuchte Eigenfunktion, die zur Gesamtenergie K^0 gehört (zunächst sei $K^0 > 3\kappa$), soll also die Form haben

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = \delta(k_1^0 + k_2^0 + k_3^0 - K^0) \delta(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2 + \mathbf{r}_3) f(k_1^0 k_2^0 k_3^0) (k_1^0 k_2^0 k_3^0)^{-\frac{1}{3}}, \quad (10)$$

wobei f eine symmetrische Funktion der drei Argumente ist. Für jede der drei Teilchenenergien ist der zulässige Wertebereich

$$\kappa \leq k^0 \leq \frac{K^0 - 3\kappa}{2}. \quad (11)$$

¹⁾ Vgl. H. Primakoff u. T. Holstein, Phys. Rev. 55, 1218, 1939.

(Die obere Grenze entspricht einem Zustand, bei dem die Impulse der beiden anderen Teilchen dem des betrachteten gerade entgegengesetzt gerichtet und gleich groß sind.)

Zur Aufstellung der Schrödinger-Gleichung muß jetzt berechnet werden, was sich durch Anwendung des Operators (2), etwa zunächst bezogen auf das Teilchenpaar 1, 2, auf ψ ergibt. Um die Formeln nicht unnötig zu komplizieren, wird einfach

$$\sqrt{1 - \frac{4\kappa^2}{(k_1^{0'} + k_2^0)^2 - (\mathfrak{k}_1' + \mathfrak{k}_2')^2}} = \sqrt{1 - \frac{4\kappa^2}{(K^0 - k_3^0)^2 - k_3^2}} = \sqrt{\quad} \quad (12)$$

geschrieben. Dann folgt:

$$\int d\mathfrak{k}_1' d\mathfrak{k}_2' \psi(\mathfrak{k}_1' \mathfrak{k}_2' \mathfrak{k}_3) (\mathfrak{k}_1' \mathfrak{k}_2' | \eta | \mathfrak{k}_1 \mathfrak{k}_2) = \delta(k_1^0 + k_2^0 + k_3^0 - K^0) \delta(\mathfrak{k}_1 + \mathfrak{k}_2 + \mathfrak{k}_3) \\ (k_1^0 k_2^0 k_3^0)^{-\frac{1}{2}} \frac{1}{\pi \sqrt{\quad}} \arctg(\alpha \sqrt{\quad}) \int \frac{d\mathfrak{k}_1' \delta(k_1^{0'} + k_2^0 - k_1^0 - k_2^0)}{k_1^{0'} (k_1^0 + k_2^0 - k_1^0)} f(k_1^{0'}, k_2^0, k_3^0). \quad (13)$$

Hier ist auf der rechten Seite der Ausdruck $k_2^{0'}$ durch

$$k_2^{0'} = \sqrt{\kappa^2 + (\mathfrak{k}_3 + \mathfrak{k}_1')^2} \quad (14)$$

ersetzt zu denken, ferner kann überall, außer in der ersten δ -Funktion $k_1^0 + k_2^0$ durch

$$k_1^0 + k_2^0 = K^0 - k_3^0 \quad (15)$$

ersetzt werden. Für die Integration über \mathfrak{k}_1' setzt man zweckmäßig $\cos(\mathfrak{k}_1' \mathfrak{k}_3) = \zeta$ und integriert zunächst über ζ und den zugehörigen Azimutwinkel.

Dann folgt:

$$\int d\mathfrak{k}_1' d\mathfrak{k}_2' \psi(\mathfrak{k}_1' \mathfrak{k}_2' \mathfrak{k}_3) (\mathfrak{k}_1' \mathfrak{k}_2' | \eta | \mathfrak{k}_1 \mathfrak{k}_2) = \delta(k_1^0 + k_2^0 + k_3^0 - K^0) \delta(\mathfrak{k}_1 + \mathfrak{k}_2 + \mathfrak{k}_3) \\ (k_1^0 k_2^0 k_3^0)^{-\frac{1}{2}} \frac{2 \arctg(\alpha \sqrt{\quad})}{k_3 \sqrt{\quad}} \int d k_1^{0'} f(k_1^{0'}, K^0 - k_3^0 - k_1^{0'}, k_3^0). \quad (16)$$

Die Grenzen des Integrals über $k_1^{0'}$ sind

$$k_1^{0'} = \frac{K^0 - k_3^0}{2} \pm \frac{k_3}{2} \sqrt{\quad}. \quad (17)$$

Die Anwendung des Operators $(\mathfrak{k}_1' \mathfrak{k}_2' | \eta | \mathfrak{k}_1 \mathfrak{k}_2)$ auf ψ führt also zu einem Ausdruck, der (abgesehen von den trivialen drei ersten Faktoren) nur von k_3^0 , aber nicht mehr von k_1^0 und k_2^0 einzeln abhängt. Dieser Umstand ermöglicht den Ansatz:

$$f(k_1^0 k_2^0 k_3^0) = g(k_1^0) + g(k_2^0) + g(k_3^0). \quad (18)$$

Die Schrödinger-Gleichung, in der der Operator η auf die drei Teilchenpaare 1, 2; 1, 3; 2, 3 angewendet werden muß, zerfällt dann in drei identische Gleichungen, die sich jeweils auf die Variablen k_1^0 , k_2^0 , k_3^0

allein beziehen. Nach einigen elementaren Umformungen erhält man für irgendeine dieser drei Gleichungen:

$$\eta g(k_3^0) = \left[g(k_3^0) + 2 \int_{-1/2}^{+1/2} dy g \left(\frac{K^0 - k_3^0}{2} + y k_3 \sqrt{} \right) \right] 2 \operatorname{arctg}(\alpha \sqrt{}), \quad (19)$$

wobei jetzt η auf der linken Seite den Eigenwert des Operators η bedeutet.

Die strenge Lösung der Integralgleichung und die Bestimmung des zugehörigen Eigenwertes ist mir nicht gelungen. Dagegen wird man wahrscheinlich schon eine ganz brauchbare Näherung bekommen, wenn man den Mittelwert der Funktion g über das Gebiet $-\frac{1}{2} \leq y \leq \frac{1}{2}$ ersetzt durch den Wert von g an der Stelle $y = 0$. Diese Näherung wird um so besser, je kleiner $k_3 \sqrt{}$ wird; sie ist an den Grenzen (11) des Intervalls also gut. In dieser Näherung lautet die Gleichung:

$$\eta g(k_3^0) = \left[g(k_3^0) + 2g \left(\frac{K^0 - k_3^0}{2} \right) \right] 2 \operatorname{arctg}(\alpha \sqrt{}). \quad (20)$$

Den Eigenwert η kann man jetzt sofort bestimmen, wenn man k_3^0 speziell $= \frac{K^0}{3}$ setzt. Dann fällt nämlich $g \left(\frac{K^0}{3} \right)$ auf beiden Seiten heraus und es bleibt

$$\eta = 6 \operatorname{arctg} \left(\alpha \sqrt{1 - \frac{4x^2}{\frac{1}{3}K^{02} + x^2}} \right). \quad (21)$$

Genau wie beim Zweiteilchensystem erhält man einen Pol für η an der Stelle

$$\alpha \sqrt{1 - \frac{4x^2}{\frac{1}{3}K^{02} + x^2}} = i.$$

Für die Ruhemasse des aus drei Elementarteilchen bestehenden „Atomkerns“ ergäbe sich daher in dieser Näherung:

$$\frac{1}{\alpha^2} = \frac{4x^2}{\frac{1}{3}K^{02} + x^2} - 1$$

und

$$K^0 = 3x \sqrt{\frac{\alpha^2 - \frac{1}{3}}{\alpha^2 + 1}}.$$

Die Eigenfunktion kann dann wegen (20) und $\eta \rightarrow \infty$ nur an der Stelle $k_3^0 = \frac{K^0}{3}$ von Null verschieden sein; sie wird in dieser Näherung also

$$g(k_3^0) \sim \delta \left(k_3^0 - \frac{K^0}{3} \right).$$

Diese Bestimmung des Eigenwertes (21) ist aber nur eine grobe Näherung; man kann versuchen, wenigstens den K^0 -Wert für $\eta \rightarrow \infty$

aus der Gleichung (19) exakt zu bestimmen. Dies wird möglich sein, ohne die allgemeine Lösung von (19) zu kennen, da man aus Gleichung (19), wenn man sie in der Form

$$g(k_3^0) = \frac{2 \operatorname{arctg}(\alpha \sqrt{V})}{\eta - 2 \operatorname{arctg}(\alpha \sqrt{V})} 2 \int_{-1/2}^{+1/2} dy g\left(\frac{K^0 - k_3^0}{2} + y k_3 \sqrt{V}\right) \quad (22)$$

schreibt, sofort erkennt, daß für $\eta \rightarrow \infty$ die Funktion nur in der unmittelbaren Nähe des singulären Punktes $\alpha \sqrt{V} = i$ von Null verschieden sein kann. Es fragt sich nun, ob man für die Lage dieses Punktes noch eine zweite Bedingung angeben kann.

Das für $K^0 < 3\kappa$ maßgebende Intervall der Variablen k_3^0 :

$$\kappa \geq k_3^0 \geq \frac{K^{02} - 3\kappa^2}{2K^0}$$

zerfällt hinsichtlich des Verhaltens von (22) in drei Gebiete: Für $k_3^0 < \frac{K^0 - \kappa}{2}$ (Gebiet I) liegt k_3^0 unterhalb des Integrationsintervalls der rechten Seite von (22). Für $\frac{K^0 - \kappa}{2} < k_3^0 < \frac{K^{02} + 3\kappa^2}{4K^0}$ (Gebiet II) liegt k_3^0 im Integrationsintervall und für $k_3^0 > \frac{K^{02} + 3\kappa^2}{4K^0}$ (Gebiet III) liegt k_3^0 oberhalb des Integrationsintervalls.

Die Gebiete I und III kommen von vornherein nicht für die Lage des singulären Punktes in Betracht, da dann (22) einen Widerspruch ergeben würde. Aber auch im Gebiet II kann der singuläre Punkt nicht liegen; denn dann würde das Integral der rechten Seite für Werte von k_3^0 in der Nähe des singulären Punktes nicht von k_3^0 abhängen können. Man erhielte also eine Lösung vom Typus:

$$g(k_3^0) = \text{const} \frac{2 \operatorname{arctg}(\alpha \sqrt{V})}{\eta - 2 \operatorname{arctg}(\alpha \sqrt{V})}.$$

$\eta \rightarrow \infty.$

Der Wert der Konstanten läßt sich aber nicht so bestimmen, daß Gleichung (22) erfüllt wird, wie man durch Einsetzen leicht feststellt. Es bleibt also für die Lage des singulären Punktes nur die Grenze zwischen den Gebieten I und II oder zwischen II und III. Der Beweis, daß es an diesen beiden Stellen wirklich Lösungen von (19) für $\eta \rightarrow \infty$ gibt, ließe sich wohl nur erbringen, wenn man die Lösungen von (22) für endliche η untersuchte und den Grenzübergang $\eta \rightarrow \infty$ durchführte. Wenn man den Existenzbeweis voraussetzt, so ergeben sich zur Bestimmung von K^0 zwei Gleichungen, die zu zwei verschiedenen

Energiewerten führen, je nachdem man den singulären Punkt an die Grenze zwischen I und II, oder zwischen II und III legt.

Für den ersten Fall erhält man:

$$\left. \begin{aligned} k_3^0 &= \frac{K^0 - \kappa}{2}, & \alpha \sqrt{1 - \frac{4\kappa^2}{K^{02} - 2k_3^0 K^0 + \kappa^2}} &= i; \\ K^0 &= \frac{3\alpha^2 - 1}{\alpha^2 + 1} \kappa, & g(k_3^0) &\sim \delta\left(k_3^0 - \frac{\alpha^2 - 1}{\alpha^2 + 1} \kappa\right). \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

Im zweiten Fall wird

$$\left. \begin{aligned} k_3^0 &= \frac{K^{02} + 3\kappa^2}{4K^0}, & \alpha \sqrt{1 - \frac{4\kappa^2}{K^{02} - 2k_3^0 K^0 + \kappa^2}} &= i; \\ K^0 &= \kappa \sqrt{\frac{9\alpha^2 + 1}{\alpha^2 + 1}}, & g(k_3^0) &\sim \delta\left(k_3^0 - \frac{3\alpha^2 + 1}{\sqrt{(9\alpha^2 + 1)(\alpha^2 + 1)}}\right). \end{aligned} \right\}$$

Man erhält also zwei diskrete stationäre Zustände des aus drei Teilchen bestehenden Atomkerns. Es kann aber vielleicht noch mehr diskrete stationäre Zustände geben, die nicht zu Lösungen von der Art (10) gehören. Die Ruhemasse κ_3 des Kernes aus drei Teilchen im Normalzustand wird:

$$\kappa_3 = \frac{3\alpha^2 - 1}{\alpha^2 + 1} \kappa. \quad (24)$$

Diese Ruhemasse ist, wie es sein muß, etwas kleiner als die Summe der Ruhemassen der drei Teilchen, der Massendefekt nähert sich für große α dem Wert $4\kappa/\alpha^2$, ist also etwa viermal so groß wie bei dem aus zwei Teilchen bestehenden Atomkern. Die Verhältnisse liegen also hier wieder ähnlich wie bei den wirklichen Atomkernen, bei denen ja auch der Massendefekt des Tritons etwa viermal größer ist als der des Deuterons.

Wenn man außer dem Massendefekt des „Atomkerns“ aus drei Elementarteilchen auch noch die Häufigkeit für Stoß- und Anregungsprozesse zwischen einem Teilchen und einem „Atomkern“ aus zwei Teilchen berechnen will, so muß man, außer dem Eigenwert (21), auch noch alle anderen Eigenwerte von η bestimmen und schließlich wieder zur Matrix S übergehen. Diese Rechnungen wären jedoch komplizierter als die bisherigen und sollen daher hier nicht ausgeführt werden. Die besprochenen Beispiele sollten ja nur zeigen, daß die η -Matrix tatsächlich auf alle Fragen Antwort gibt, die durch die Experimente gestellt werden. Die η -Matrix der Form (2) enthält also ein befriedigendes Modell einer Theorie der Elementarteilchen, in der alle experimentell gestellten Fragen auch beantwortet werden können; nur ist dieses Modell sehr

viel einfacher als die wirkliche Theorie. Denn in Wirklichkeit gibt es viele Sorten von Elementarteilchen, die entstehen und verschwinden und sich ineinander umwandeln können, Teilchen mit ganz- und halbzahligen Spindrehimpulsen, mit und ohne Ladung, die Wirklichkeit ist also sehr viel reichhaltiger als das besprochene Modell. Die Schwierigkeit der Theorie besteht in der richtigen Erfassung dieser Vielfalt von Erscheinungen, nicht aber in der Vermeidung von Divergenzen.

II. Erweiterung des kanonischen Schemas der Wellenquantelung.

Für die folgenden Betrachtungen soll die Frage nach der η -Matrix beiseite gestellt werden. Als Ausgangspunkt soll die übliche Theorie mit Hamilton-Funktion und Wellengleichung gewählt und die Frage gestellt werden, wie die Hamilton-Funktion und die Wellengleichung einer zukünftigen Theorie der Elementarteilchen überhaupt aussehen können. Dabei soll folgende Überlegung an die Spitze gestellt werden: In der bisherigen Theorie — als Beispiel soll die Quantenelektrodynamik dienen — führt man eine Wechselwirkung der Elementarteilchen meist in der Form ein, daß man aus Teilchen einer Sorte Teilchen einer anderen Sorte entstehen läßt (z. B. Lichtquanten aus Elektronen), wobei dann die Emission und Absorption der letzteren Teilchen indirekt Wechselwirkungen der Teilchen der ersten Sorte hervorbringt. So kommt z. B. eine Wechselwirkung der Lichtquanten indirekt dadurch zustande, daß die Lichtquanten virtuell Elektronenpaare erzeugen und absorbieren. Die Wechselwirkung mit den Elektronen hat also indirekt zur Folge, daß die Maxwell'schen Gleichungen modifiziert werden müssen — sie gehen über in nichtlineare Integrodifferentialgleichungen¹⁾ —, und daß die üblichen Maxwell'schen Gleichungen nur noch als Grenzfälle Bedeutung behalten. Nachdem also nachträglich die ganze Einfachheit der Maxwell'schen Gleichungen aufgegeben werden muß, liegt es nahe, anzunehmen, daß diese Gleichungen von vornherein nur Grenzfälle waren und daß die wirklichen Ausgangsgleichungen von Anfang an so kompliziert waren, wie die genannten nichtlinearen Integrodifferentialgleichungen; und dies wird wahrscheinlich für alle Wellengleichungen in der Theorie der Elementarteilchen gelten.

Die Vermutung, daß schon am Anfang der Theorie Gleichungen dieser komplizierten Art stehen müssen, wird insbesondere durch

¹⁾ Vgl. R. Serber, Phys. Rev. 48, 49, 1935; E. A. Uehling, ebenda 48, 55, 1935.

folgende Überlegung unterstrichen: Die Divergenzen in der bisherigen Theorie beruhen ja formal auf der Annahme von Nahewirkungsgesetzen. Die Tatsache etwa, daß die Fortpflanzung einer Elektronenwelle an einem bestimmten Raum-Zeitpunkt vom Wert der elektrischen Feldstärke *an diesem Raum-Zeitpunkt* abhängt, bedeutet ja in der Sprache der Quantentheorie dasselbe, wie die Annahme eines Wechselwirkungspotentials vom δ -Funktionscharakter zwischen Elektron und Lichtquant. Nun führt schon in der nichtrelativistischen Quantentheorie ein Wechselwirkungspotential vom δ -Funktionscharakter stets zu unendlichen Eigenwerten. Also führt auch in der relativistischen Quantentheorie der Wellen die Annahme der „Nahewirkung“ stets zu Divergenzen. Wenn man jedoch von den komplizierteren Integro-differentialgleichungen ausgeht, zu denen man schließlich doch geführt wird, so wird die Nahewirkung von vornherein durch eine den Forderungen der Lorentz-Invarianz genügende Art von raum-zeitlicher Fernwirkung ersetzt. Bei dieser Theorie ist also die Aussicht viel größer, die genannten Divergenzen zu vermeiden.

In die gleiche Richtung weisen andere Untersuchungen, in denen wenigstens im Rahmen der klassischen Feldtheorie die unendliche Selbstenergie der Elektronen vermieden werden soll. So haben Born und Infeld ¹⁾ gezeigt, daß eine nichtlineare Erweiterung der Maxwell'schen Gleichungen im Sinne der Mieschen Elektrodynamik zu endlicher Selbstenergie des (als Feldsingularität betrachteten) Elektrons führt; ferner haben Stückelberg ²⁾ und Bopp ³⁾ Erweiterungen der Maxwell'schen Gleichungen zu linearen Integralgleichungen oder Differentialgleichungen höherer Ordnung vorgeschlagen, die ebenfalls für eine endliche Selbstenergie sorgen. Allen diesen Untersuchungen gemeinsam ist die Absicht, von allgemeineren Feldgleichungen als den Maxwell'schen auszugehen und so die unendliche Selbstenergie des Elektrons zu vermeiden.

a) *Die erweiterten Feldgleichungen.* Wenn man die durch die Positonentheorie modifizierten Feldgleichungen des elektromagnetischen

¹⁾ M. Born, Proc. Roy. Soc. London (A) 143, 410, 1933; M. Born u. L. Infeld, ebenda 144, 425, 1934; 147, 522, 1934; 150, 141, 1935.

²⁾ E. C. G. v. Stückelberg, Nature 144, 118, 1939; Helv. Phys. Acta 14, 51, 1941; 17, 3, 1944. Vgl. dazu auch die früheren Arbeiten von G. Wentzel, ZS. f. Phys. 86, 479 u. 635, 1934; P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) 167, 148, 1938.

³⁾ F. Bopp, Ann. d. Phys. 38, 345, 1940; 42, 573, 1943.

Feldes [vgl. Serber, Uehling (l. c.) und Heisenberg-Euler¹⁾] zum Vorbild nimmt, so wird man erwarten, daß in der zukünftigen Feldtheorie erstens an die Stelle der Differentialoperatoren 1. oder 2. Ordnung Integraloperatoren treten und daß zweitens diese Feldtheorie nichtlineare Glieder enthält, die von vornherein für eine Wechselwirkung der Elementarteilchen sorgen.

Geht man, um mit dem einfachsten Fall zu beginnen, von einer reellen skalaren Wellenfunktion $\varphi(x)$ aus (x soll die vier Koordinaten x, y, z, ict repräsentieren), so wird man also eine Feldgleichung von folgendem Typus erwarten:

$$\int dx' A(x-x') \varphi(x') + \int dx' dx'' B(x-x', x-x'') \varphi(x') \varphi(x'') + \dots = 0. \quad (25)$$

Läßt man die nichtlinearen Glieder in (25) weg, so kommt man zu einem Ansatz, wie ihn Stückelberg und Bopp (l. c.) studiert haben. Die Ausdrücke $A(x-x')$ und $B(x-x', x-x'')$ sind relativistisch invariante Funktionen der raum-zeitlichen Abstände $x-x'$ bzw. $x-x''$, dx' bzw. dx'' bedeuten die zu x' bzw. x'' gehörigen vierdimensionalen Volumendifferentiale.

Setzt man nun, um vom Ortsraum zum Impulsraum überzugehen,

$$\left. \begin{aligned} \varphi(x) &= \int e^{ik_\mu x^\mu} \varphi(k) dk, \\ A(x) &= \int e^{ik_\mu x^\mu} A(k) dk, \\ &\dots \dots \dots \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

so folgt aus (25)

$$A(k) \varphi(k) + \int dk' B(k, k') \varphi(k') \varphi(k-k') + \dots = 0. \quad (27)$$

Hier bedeuten wieder dk, dk' die zu k bzw. k' gehörigen vierdimensionalen Impulsdifferentiale, k soll die vier Koordinaten k_1, k_2, k_3, k_4 repräsentieren. A und B müssen wieder relativistisch invariante Funktionen von k und k' sein. Z. B. erhält man die gewöhnliche Wellengleichung, wenn man $A(k) = \sum_{\nu} k_\nu^2 + \kappa^2$ setzt und die nichtlinearen Glieder wegläßt.

Den weiteren Betrachtungen soll also [unter geringfügiger Abänderung der Bezeichnung gegenüber Gleichung (27)] die folgende „Wellengleichung“ im Impulsraum zugrunde gelegt werden:

$$A(k) \varphi(k) + \int dk' B(k, k') \varphi(k') \varphi(k-k') + \int dk' dk'' C(k, k', k'') \varphi(k') \varphi(k'') \varphi(k-k'-k'') + \dots = 0. \quad (28)$$

¹⁾ W. Heisenberg u. H. Euler, ZS. f. Phys. 98, 714, 1936.

Es sind dann, um Gleichung (28) zu einer zusammenhängenden Theorie auszubauen, zwei Fragen zu beantworten:

1. Wie lautet der zu (28) gehörige Energieimpulstensor?
2. Wie ist die Quantisierung der Gleichung (28) durchzuführen?

Den Energieimpulstensor kann man nach einem Verfahren ermitteln, das schon von Bopp¹⁾ angegeben worden ist. Wir schreiben sogleich das Resultat an:

$$T_{\mu\nu}(k) = \int dk' A(k') \varphi(k') \varphi(k - k') \frac{k'_\mu k'_\nu}{k'_\lambda k'_\lambda} + \\ + \int dk' dk'' B(k', k'') \varphi(k'') \varphi(k' - k'') \varphi(k - k') \\ \left\{ \frac{k'_\mu k'_\nu}{k'_\lambda k'_\lambda} + \frac{(k'_\mu - k''_\mu)(k'_\nu - k''_\nu)}{(k'_\lambda - k''_\lambda) k'_\lambda} \right\} + \dots \quad (29)$$

Man verifiziert leicht, daß tatsächlich auf Grund von (28)

$$\sum_\nu T_{\mu\nu} k_\nu = 0 \quad (30)$$

ist, d. h. daß der Tensor $T_{\mu\nu}$ divergenzfrei ist. Allerdings ist der Tensor $T_{\mu\nu}$ durch die Forderung der Symmetrie und Divergenzfreiheit noch nicht eindeutig festgelegt. Man könnte nach Bopp andere Ausdrücke für $T_{\mu\nu}$ wählen, die sich aber von (29) nur um Divergenzen in der Weise unterscheiden, daß jedenfalls der Ausdruck für den Vierervektor von Gesamtenergie und -impuls eindeutig wird. Der Vierervektor wird also durch die Wellengleichung eindeutig festgelegt.

Die Berechnung des Tensors $T_{\mu\nu}$ nach der Gleichung (29) wird im einzelnen Falle häufig noch Schwierigkeiten machen, da die Funktion φ im allgemeinen Faktoren vom δ -Funktionstypus enthalten wird. Zur Berechnung von $T_{\mu\nu}$ sind dann komplizierte Grenzübergänge nötig. Wenn z. B., wie es der gewöhnlichen Wellengleichung entspricht, $A(k) = \Sigma k_\nu^2 + \kappa^2$ gesetzt, und $B = C = 0$ angenommen wird, so lautet die Lösung von (28):

$$\varphi(k) = \delta(k_\nu^2 + \kappa^2) \cdot \chi(k).$$

Der Energieimpulstensor hat dann für die Werte von k , für die er von Null verschieden ist, zunächst die Form $0 \cdot \infty$ und muß erst durch geeignete Grenzübergänge in die übliche Form gebracht werden. — Für den Vektor J_μ von Gesamtenergie und -impuls erhält man:

$$J_\mu = i \int T_{\mu 4}(x) dx_1 dx_2 dx_3 = i \int e^{ik_4 x_4} T_{\mu 4}(0, 0, 0, k_4) dk_4. \quad (32)$$

¹⁾ F. Bopp, im Erscheinen.

Wegen (30) ist $T_{\mu 4}(0, 0, 0, k_4)$ aber nur von Null verschieden an der Stelle $k_4 = 0$, also wird

$$J_{\mu} = i \int_{-}^{+} T_{\mu 4}(0, 0, 0, k_4) dk_4, \quad (33)$$

wobei das Integral über den Punkt $k_4 = 0$ hinweg führen muß.

Bis hierher handelt es sich um eine „klassische“ Feldtheorie — d. h. die Funktionen $\varphi(x)$ sind gewöhnliche „c-Zahlen“ —, bei der keine Konvergenzprobleme auftreten. Wenn die für die Feldgleichung maßgebenden Funktionen A, B, C usw. gegeben sind, so ist die Konstruktion der lösenden Wellenfunktionen $\varphi(x)$ bzw. $\varphi(k)$ durch (28) vorgeschrieben.

b) *Quantisierung der Theorie.* Nun entsteht die Frage, wie die Quantisierung von (28) durchzuführen ist. Das übliche Schema der kanonischen Vertauschungsrelationen kann hier ja nicht mehr angewendet werden, weil es keine zu $\varphi(x)$ kanonisch konjugierte Wellenfunktion gibt. Der Klammersausdruck

$$[\varphi(x), \varphi(x')] = \varphi(x) \varphi(x') - \varphi(x') \varphi(x) \quad (34)$$

wird also selbst erst in komplizierter Weise durch die Integralgleichung (28) bestimmt sein.

Trotzdem folgt die Quantisierung eindeutig aus den Grundvoraussetzungen der Quantentheorie. Man kann nämlich von der Vertauschung der Wellenfunktion mit dem Vektor von Gesamtenergie und Gesamtimpuls ausgehen. Für diese Vertauschung muß jedenfalls gelten:

$$J_{\mu} \varphi(x) - \varphi(x) J_{\mu} = i \hbar \frac{\partial \varphi}{\partial x_{\mu}} \quad \text{oder} \quad J_{\mu} \varphi(k) - \varphi(k) J_{\mu} = -k_{\mu} \varphi(k) \quad (35)$$

und es zeigt sich, daß diese Vertauschungsrelationen eben genügen, um das ganze mathematische Schema der Theorie festzulegen.

Am einfachsten erkennt man dies, wenn man eine bestimmte Darstellung des Operators $\varphi(x)$ aufsucht, nämlich die Darstellung, bei der Gesamtenergie und -impuls die Diagonalform erhalten. An die Stelle der Operatoren $\varphi(x)$ bzw. $\varphi(k)$ tritt dann die Matrix $(J' | \varphi(x) | J'')$ bzw. $(J' | \varphi(k) | J'')$.

In dieser Darstellung geht (35) über in

$$(J'_{\mu} - J''_{\mu} + k_{\mu}) (J' | \varphi(k) | J'') = 0, \quad \text{d. h.} \quad (36)$$

$$\left. \begin{aligned} (J' | \varphi(k) | J'') &= \delta(J' - J'' + k) (J' | \varphi | J''), \\ (J' | \varphi(x) | J'') &= (J' | \varphi | J'') e^{i(J'_{\mu} - J''_{\mu}) x_{\mu}} \end{aligned} \right\} \quad (37)$$

Dabei ist

$$\delta(k) = \delta(k_1) \delta(k_2) \delta(k_3) \delta(k_4) \quad (38)$$

gesetzt.

Durch den Ansatz (37) werden die Vertauschungsrelationen (35) befriedigt. Durch Einsetzen von (37) in die Wellengleichung (28) folgt:

$$A(J' - J'')(J'| \varphi | J'') + \int dJ''' B(J'' - J', J''' - J')(J'| \varphi | J''')(J'''| \varphi | J'') + \dots = 0. \quad (39)$$

Ferner erhält der Energieimpulstensor in dieser Darstellung die Form:

$$\left. \begin{aligned} |T_{\mu\nu}|J''\rangle &= \int dJ''' A(J''' - J')(J'| \varphi | J''')(J'''| \varphi | J'') \frac{(J''_{\mu} - J'_{\mu})(J''_{\nu} - J'_{\nu})}{(J''_{\lambda} - J'_{\lambda})(J''_{\lambda} - J'_{\lambda})} \\ &+ \int dJ''' dJ'''' B(J'''' - J', J''' - J')(J'| \varphi | J''')(J'''| \varphi | J''')(J''''| \varphi | J'') \cdot \\ &\frac{(J''_{\mu} - J'_{\mu})(J''_{\nu} - J'_{\nu})}{(J''_{\lambda} - J'_{\lambda})(J''_{\lambda} - J'_{\lambda})} + \frac{(J''''_{\mu} - J'''_{\mu})(J''''_{\nu} - J'''_{\nu})}{(J''''_{\lambda} - J'''_{\lambda})(J''''_{\lambda} - J'''_{\lambda})} \Big\} + \dots \end{aligned} \right\} 40$$

und der Vierervektor wird nach (33) und (37):

$$(J'| J_{\mu} | J'') = J_{\mu} \delta(J' - J'') = \delta(J'_1 - J''_1) \delta(J'_2 - J''_2) \delta(J'_3 - J''_3) i (J'| T_{\mu 4} | J''). \quad (41)$$

Die Wellengleichung (39) sorgt dafür, daß die rechte Seite von (41) auch in bezug auf $J'_4 - J''_4$ den δ -Funktionscharakter hat.

Wenn es also gelingt, eine Matrix $(J'| \varphi | J'')$ zu finden, die die Gleichungen (39) und (41) befriedigt, so ist damit das quantentheoretische Problem, das an die Stelle von (28) tritt, gelöst.

Man erkennt daraus, daß die Vertauschungsrelationen (35) zusammen mit der Wellengleichung tatsächlich das mathematische Schema der Theorie festlegen. Es bleibt nun die Frage zu beantworten, ob eine Theorie der Elementarteilchen auf der in den Gleichungen (35) bis (41) angedeuteten Grundlage möglich ist.

c) *Kritik der Theorie.* Zunächst ist klar, daß die Gleichungen (39) und (41) nicht für alle beliebigen Funktionen A, B, C, \dots Lösungen besitzen. Wenn man z. B. $A = k_{\nu}^2 + x^2$, $B = \text{const} \neq 0$, $C = \dots = 0$ setzt, so kommt man im Koordinatenraum zu einer Wellengleichung

$$\square \varphi + \text{const} \cdot \varphi^2 = 0 \quad (42)$$

zurück, für die es sicher bei Berücksichtigung der Vertauschungsrelationen keine konvergenten Lösungen gibt. Überhaupt sind ja alle bisher studierten Wellengleichungen — sofern man von Komplikationen

wie Spin und dgl. absieht — Spezialfälle des allgemeinen Typus (39), und die Durchführung dieser Spezialfälle scheitert bekanntlich, sofern es sich nicht um Teilchen ohne Wechselwirkung handelt, an den Divergenzschwierigkeiten.

Andererseits wird man, wenn man die Wechselwirkungsglieder B , C usw. streicht, natürlich Lösungen von (39) und (41) angeben können. Man kommt ja dann zu einer linearen Wellengleichung von der Art, wie sie von Stückelberg und Bopp studiert worden ist:

$$A(k) \varphi(k) = 0; \quad (43)$$

die Nullstellen der Funktion $A(k)$ bestimmen die Ruhmassen der Elementarteilchen. Für $A(k) = k_v^2 + \kappa^2$ erhält man die gewöhnliche Wellengleichung, für $A(k) = k_v^2 (k_v^2 + \kappa^2)$ eine Wellengleichung vierter Ordnung, die Stückelberg und Bopp genauer untersucht haben. Eine solche Theorie ist also sicher möglich, stellt aber eben die Wechselwirkung der Elementarteilchen nicht dar.

Die entscheidende Frage ist nun, ob es, abgesehen von dem Fall $B = C = \dots = 0$, noch Funktionen A, B gibt, die zu Lösungen der Gleichungen (39) und (41) führen. Es ist mir bisher nicht gelungen, solche Funktionen A, B anzugeben. Wenn es solche Funktionen nicht gibt, so bedeutet dies, daß auch die in (39) und (41) ausgedrückte Verallgemeinerung der bisherigen Theorie nicht ausreicht, um zu einer Theorie der Elementarteilchen zu führen. In diesem Falle muß man also noch weiter vom bisherigen Schema abgehen, und muß eventuell unter Verzicht auf jede Art von Hamilton-Funktion direkt eine Bestimmung der η -Matrix versuchen.

Aber selbst wenn es Funktionen A, B, \dots gibt, für die (39) und (41) Lösungen besitzen, so wird dadurch das Problem, die richtige Theorie der Elementarteilchen zu finden, nicht wesentlich erleichtert. Denn man muß dann nach Gesichtspunkten suchen, um die *richtigen* Funktionen A, B, \dots zu finden, und das wird nicht wesentlich leichter sein, als die Angabe der richtigen η -Matrix. Höchstens würde der korrespondenzmäßige Anschluß an die bisherige Theorie bei den Gleichungen (39) und (41) etwas einfacher sein als bei der η -Matrix.

Trotzdem kann das mathematische Schema der Gleichungen (39) und (41) in einer Hinsicht einen wertvollen Dienst leisten. Es kann nämlich einen Einblick vermitteln in die Art, wie die zukünftige Theorie die Massen der Elementarteilchen festlegt, wofür ja die bisherige Theorie keinerlei Anhaltspunkte gegeben hat. Einer Gleichung vom Typus (39)

kann man von vornherein gar nicht ansehen, welche Elementarteilchen nach ihr möglich sind. Die einzige Frage, die hier sinnvoll gestellt werden kann, ist die nach den diskreten Eigenwerten J_μ der Gleichungen (39) und (41). Unter „diskretem Eigenwert“ ist dabei verstanden, daß es bei gegebenen J_1, J_2, J_3 einen bestimmten Wert von J_4 gibt, für den die Gleichungen (39) und (41) eine Lösung besitzen, und daß es für benachbarte Werte von J_4 keine entsprechend benachbarte Lösung $(J'|\varphi|J'')$ geben soll; oder anders ausgedrückt: die Matrixelemente $(J'|\varphi|J'')$ sollen einen Faktor der Form $\delta(J'_\nu{}^2 + x^2)$ enthalten. Jeder diskrete Eigenwert definiert dann die Ruhemasse eines abgeschlossenen Systems und insofern ein Teilchen. Dabei ist es aber prinzipiell unbestimmt, ob es sich um ein „Elementarteilchen“ oder ein „zusammengesetztes“ Teilchen handelt. Natürlich wird es nachträglich nach Korrespondenzgesichtspunkten zweckmäßig sein, gewisse Teilchen elementar und andere zusammengesetzt zu nennen, aber ein prinzipieller Unterschied besteht nicht. Man erkennt also, daß in einer zukünftigen Theorie der Elementarteilchen die Massen der Teilchen in der gleichen Weise bestimmt werden, wie die Energien stationärer Zustände, und daß es einen prinzipiellen Unterschied zwischen Elementarteilchen und zusammengesetzten Teilchen nicht gibt.

Diskussion der Ergebnisse.

Die beiden hier vorgeschlagenen mathematischen Schemata für eine zukünftige Theorie der Elementarteilchen sollen als Grenzfälle gewissermaßen das Maximum und das Minimum dessen festlegen, was von der bisherigen Theorie wird beibehalten werden können; sie stehen daher nicht in ausschließendem Verhältnis zueinander, vielmehr ist das zweite Schema als Spezialfall im ersten enthalten. Durch das erste Schema wird nachgewiesen, daß es Modelle einer Theorie der Elementarteilchen gibt, in der die durch Quantentheorie und Relativitätstheorie gestellten Bedingungen erfüllt sind in der keine Divergenzen auftreten und in der alle durch das Experiment gestellten Fragen auch beantwortet werden können. Das zweite Schema würde, wenn es Lösungen der betreffenden Gleichungen gibt, einen recht engen Anschluß der Theorie der Elementarteilchen an den bisherigen Formalismus ermöglichen. Der korrespondenzmäßige Zusammenhang mit der bisherigen Theorie würde nämlich einfach dadurch zum Ausdruck kommen, daß die Funktionen A, B, C, \dots im Grenzfall kleiner Energieimpulsdifferenzen in die entsprechenden Funktionen der bisherigen Theorie übergingen.

Es ist aber einstweilen nicht bekannt, ob es Lösungen der dem zweiten Schema entsprechenden Gleichungen gibt. Beim ersten Schema, der η -Matrix, muß der korrespondenzmäßige Anschluß an die bisherige Theorie auch dadurch zustande kommen, daß die η -Matrix für kleine Energieimpulsdifferenzen in die η -Matrix der bisherigen Theorie übergeht. Da aber die letztere im allgemeinen eine sehr komplizierte Form hat, ist auch für die η -Matrix der endgültigen Theorie keine einfache Form zu erwarten. Es muß also einfache Gesetze anderer Art geben, aus denen die η -Matrix erst hergeleitet wird. Die Massen der Elementarteilchen werden in der zukünftigen Theorie ebenso bestimmt werden, wie die Energien der stationären Zustände; einen prinzipiellen Unterschied zwischen Elementarteilchen und zusammengesetzten Teilchen wird es nicht geben. Bei dem im ersten Teil dieser Arbeit besprochenen Modell kommt allerdings gerade dieser Umstand nicht zum Ausdruck, da dort zur Vereinfachung ein Wechselwirkungsansatz gewählt wurde, bei dem die Anzahl der Teilchen erhalten bleibt; bei diesem speziellen Modell kann also scharf zwischen Elementarteilchen und zusammengesetzten Teilchen unterschieden werden.

- W. Bothe**, Die in Magnesium durch Deuteronen erzeugten Aktivitäten und die Frage des K -Einfangs bei Na^{23} . Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Oktober 1943.) 1
- Alfred Klemm**, Zur Phänomenologie der Trennverfahren. (Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie.) Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Dezember 1943.) 10
- L. Waldmann**, Der Diffusionsthermoeffekt. II. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 27. März 1944.) 28
- Berta Karlik und Traude Bernert**, Das Element 85 in den natürlichen Zerfallreihen. Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Februar 1944.) . . . 51
(Aus dem Institut für Radiumforschung Wien.)
- R. Suhrmann und W. Berger**, Über die Emissionszentren der Sekundärelektronenemission von aufgedampften Alkalicarbonat-Schichten. (Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule und der Universität Breslau.) Mit 26 Abbildungen. (Eingegangen am 16. April 1944.) 73
- W. Heisenberg**, Die beobachtbaren Größen in der Theorie der Elementarteilchen. (Aus dem Max Planck-Institut der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft, Berlin-Dahlem.) (Eingegangen am 12. Mai 1944.) 93

Metallographie des Magnesiums und seiner technischen Legierungen

Von

Walter Bulian

und **Eberhard Fahrenhorst**

Dr. phil., Leiter des Metall-Laboratoriums
der Wintershall A.-G.

Dr. phil., Assistent des Metall-Laboratoriums
der Wintershall A.-G.

(Reine und angewandte Metallkunde in Einzeldarstellungen. Bd. VIII)

Mit 225 Abbildungen. V, 108 Seiten. 1942

Stoff geheftet RM 12.60

S P R I N G E R — V E R L A G · B E R L I N

Verantwortlich für den Textteil: Professor Dr. H. Geiger, Berlin; für den Anzeigenteil:
Albert Meyer, Berlin-Steglitz, Kühlebornweg 5. — Pl. 3. — Offsetdruck von Julius Reitz
in Langensalza. — Springer-Verlag in Berlin W 9.



3 8198 318 811

THE UNIVERSITY OF ILLINOIS AT
CHICAGO
LIBRARY

